Aus dem Institut
für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin
Direktor: Professor Dr. Rudolf Hänsel

Das Lignanglykosid Arctiin als chemotaxonomisches Merkmal in der Familie der Compositae

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Leuckert
aus
Radeberg bei Dresden

1965

Aus dem Institut
für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin
Direktor: Professor Dr. Rudolf Hänsel

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Das Lignanglykosid Arctiin als chemotaxonomisches Merkmal in der Familie der Compositae

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Leuckert
aus
Radeberg bei Dresden

Referent: Professor Dr. R. Hänsel

Korreferent: Professor Dr. Th. Eckardt

Tag der mündlichen Prüfung: 5.2.1965

Tag der Promotion: 27. Feb. 1965

Meiner Frau

und meinen Eltern

gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Hänsel durchgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Hänsel, Direktor des Instituts für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin, an dieser Stelle für die stete wissenschaftliche Förderung, für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und für wertvolle Anregungen herzlich zu danken.

Herrn Professor Dr. Th. Eckardt, Direktor des Instituts für Systematische Botanik und Pflanzengeographie der Freien Universität Berlin und Direktor des Botanischen Gartens und Museums Berlin-Dahlem, spreche ich ebenfalls herzlichen Dank aus.

Der Direktion des Botanischen Gartens und Museums Berlin-Dahlem bin ich zu Dank verpflichtet für die freundlich erteilte Erlaubnis, dem Botanischen Garten Pflanzenmaterial für meine Untersuchungen zu entnehmen.

Ferner danke ich sehr Herrn Privatdozent Dr. G. Wagenitz, Kustos am Botanischen Museum Berlin-Dahlem, für die Hilfe bei der Bestimmung von Pflanzenmaterial, für seine Beratung in nomenklatorischen Fragen sowie für Diskussionen über botanische Probleme, die die Arbeit berühren.

Herrn Dr. H. Schulz (Berlin) bin ich für die Überlassung einer Probe Arctiin zu Dank verpflichtet.

Den Mitarbeitern am Institut für Pharmakognosie, die sich immer um die Erfüllung meiner Bitten und Wünsche bemühten, gilt mein herzlicher Dank.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A E I N L E I T U N G U N D P R O B L E M - S T E L L U N G 7

B D I E L I G N A N E 11

I. CHEMISCHE SYSTEMATIK DER LIGNANE 11

II. DIE VERBREITUNG DER LIGNANE IM PFLANZENREICH 27

C D I E V E R B R E I T U N G V O N A R C T I I N I N D E R F A M I L I E D E R C O M P O S I T A E 43

I. ZUR BOTANIK DER COMPOSITAE 43

II. BISHERIGE UNTERSUCHUNGEN 47

III. PROBLEMSTELLUNG 49

IV. METHODIK 50

1. Allgemeines 50

2. Material 51

3. Untersuchungsverfahren 52

Seite

V. ERGEBNISSE 56

1. Die Verbreitung von Arctiin in der Tribus Cardueae (Cynareae) 56

a) Subtribus Carduinae und Centaureinae 56
b) Subtribus Echinopinae und Carlininae 59

2. Die Verbreitung von Arctiin in den übrigen Tribus der Compositae 60

3. Tabellarische Zusammenstellung der auf Arctiin geprüften Arten 62

VI. EXPERIMENTELLER TEIL 72

1. Material 72

2. Extraktion 75

3. Papierchromatographie 76

4. UV-Absorptionsspektrum 81

VII. DISKUSSION 83

D Z U S A M M E N F A S S U N G 88

Literaturverzeichnis 90

Lebenslauf 103

A EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Eine der bedeutendsten Einsichten, die durch die Forschungen auf dem Gebiet der Biochemie errungen wurden, besteht darin, daß man heute von der erstaunlichen Einheitlichkeit des Grundstoffwechsels bei allen Organismen weiß.
Fassen wir nur die (grünen) Pflanzen ins Auge, dann kommt zu den allgemeinen Grundvorgängen die Photosynthese hinzu, so daß ein noch einheitlicheres Bild entsteht.
Dieser Uniformität des Grundstoffwechsels steht bei den Pflanzen eine große Mannigfaltigkeit des Sekundärstoffwechsels und seiner Produkte gegenüber. Die starke Ausprägung dieses Stoffwechselbereichs ist ein wichtiges Merkmal der pflanzlichen Organisation. Die als Nebenprodukte der Umsetzungen im Plasma abfallenden Stoffe werden durch Entgiftungsmechanismen verschiedener Art (Polymerisationen, Glykosidierungen etc.) verändert. Dabei stellen die einzelnen Zellen relativ selbständige Exkretionssysteme dar(REZNIK (130)). Diese Verbindungen, die größtenteils im pflanzlichen Körper verbleiben, können nun (sekundär) Funktionen übernehmen. Auf diese Weise haben etwa die Anthocyane eine Bedeutung in der Blütenbiologie erlangt.
Die Verschiedenartigkeit der Produkte des sekundären Stoffwechsels ist eine notwendige Bedingung für ihre taxonomische Verwertbarkeit (Chemotaxonomie).
Man gewinnt den Eindruck, daß diese "Variabilität" sehr

weit gehen kann (im Extremfall gleichsam bis zur "chemischen Individualität" einer Pflanze). Diese Tatsache engt natürlich die Anwendungsmöglichkeit der chemotaxonomischen Methode ein. Darüber hinaus treten vielfach die gleichen Stoffe an den verschiedensten Stellen des Systems auf, ohne doch allgemein verbreitet zu sein. Verschiedene Autoren (HEGNAUER (78)(p.6), PAECH (120)(p.30), ERDTMAN (42)(p.2)) machen darauf aufmerksam, daß man auch bei den Erscheinungen des Stoffwechsels auf Analogien (verschiedene Entstehungsweisen gleicher Produkte) achten muß.
Diese Gegebenheiten weisen darauf hin, daß eine voreilige und zu wenig kritische Anwendung chemischer Merkmale bei der Systematisierung vermieden werden sollte.

Zahlreiche Produkte des Sekundärstoffwechsels haben Phenylpropaneinheiten als Grundkörper. Die C_6-C_3-Körper entstehen aus dem Kohlenhydratstoffwechsel über Dehydrochinasäure, 5-Dehydroshikimisäure, Shikimisäure, Prephensäure. Die für die Pflanzenwelt wohl wichtigste Errungenschaft dieses Stoffwechselbereichs ist die Fähigkeit zur Ligninbildung. Lignin ist kein einheitlicher Stoff, sondern nach FREUDENBERG (49)(p.13) "ein irreversibles, verzweigtes Dehydrierungspolymerisat oder -kondensat mit übergeordneter additiver Verknüpfung". Seine Bildung geht von Phenylpropankörpern aus und verläuft über verschiedene Zwischenstufen, die zum Teil erfaßt werden konnten.
Es ist vom systematischen Gesichtspunkt her wichtig, daß

es Unterschiede in der Zusammensetzung des Lignins gibt. So ist etwa das Lignin der Angiospermen methoxylreicher als das der Gymnospermen usw.

Eine Zwischenstufe der Ligninbildung stellen verschiedene Dimere von C_6-C_3-Einheiten dar. Zu diesen Dimeren, die in die Ligninstruktur eingehen, gehört das Lignanskelett (Pinoresinol). Als Lignane bezeichnet man Verbindungen, die aus zwei Phenylpropaneinheiten bestehen, welche an den ß-ständigen C-Atomen der Seitenketten miteinander verknüpft sind (s.S. 11).

Derartige Lignane finden sich "frei" bei zahlreichen Pflanzen. Ihre Bildung läuft der Biogenese des Lignins im ersten Schritt parallel (2 Monomere —> 1 Dimeres). Hier bleibt die Lignansynthese stehen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die feinere Ausgestaltung der einzelnen Lignane zumeist nicht den Lignanstrukturen, die im Lignin "eingeschlossen" sind, entspricht. Das heißt, die "freien" Lignane sind durch Substitutionen verschiedener Art, Schaffung neuer C-C-Bindungen, Glykosidierung etc. variiert. (Höhere Oligomere von Phenylpropanen, wie sie parallel zur Ligninsynthese zu erwarten wären (Trimere etc.) finden sich übrigens nicht in der Natur, ohne daß man eine Erklärung dafür geben könnte.)

Es liegt nahe, die Frage zu stellen, ob sich die verschiedenen Ausprägungen des Lignanskeletts bevorzugt in bestimmten Pflanzengruppen finden.

Die Verteilung der Grundtypen des Lignins im System ist

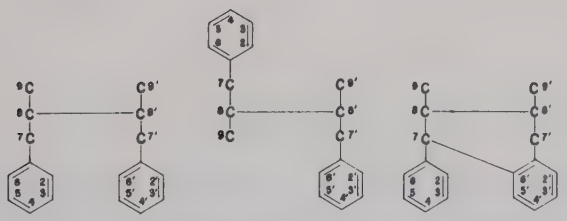
nicht zufällig. Vielleicht drückt sich die Verwandtschaft der Pflanzen auf irgendeinem Niveau auch in der Verteilung der Lignane aus. Daraus ergibt sich die Problemstellung unserer Arbeit.

In einer Literaturübersicht wurden zunächst unsere heutigen Kenntnisse über die Verteilung der Lignane zusammengestellt und so weit möglich vom vergleichend-phytochemischen Standpunkt diskutiert. Einige breitere Untersuchungen liegen aus dem Bereich der Gymnospermen vor, ansonsten finden sich fast nur Einzelangaben. Außerdem sollte als Beispiel die Verbreitung eines Lignans aus dem Bereich der Angiospermen näher untersucht werden. Hier bot sich das aus einigen Taxa der Compositae bekannte Arctiin an. Frühere Untersuchungen in unserem Institut, die von SCHULZ (140) durchgeführt wurden, ließen ein taxonspezifisches Vorkommen der Verbindung vermuten.

B DIE LIGNANE

I. CHEMISCHE SYSTEMATIK DER LIGNANE

Lignane sind phenolische Körper, die aus zwei C_6-C_3-Einheiten bestehen, die am mittelständigen C-Atom der Seitenketten miteinander verknüpft sind.
Zwei Grundtypen sind zu unterscheiden: Lignane (I) und Isolignane (II) (die nach FREUDENBERG und WEINGES (47) besser als Cyclolignane bezeichnet werden).



I Ia II

(Schreibweise und Bezifferung der Formeln nach Freudenberg und Weinges)

Die Schreibweise der Formel Ia wird benutzt, wenn bei Vorhandensein von Äther- oder Lactonbindungen die Drehung um die Achse 8-8' notwendig ist.
Die folgende Übersicht gibt die Konstitution der natürlichen Lignane an. In den meisten Fällen ist auch die Konfiguration bekannt, die jedoch in unserem Zusammenhang von

geringer Bedeutung ist und daher keine Berücksichtigung findet.

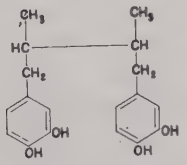
Schreibweise und Reihenfolge der Formeln folgen den Vorschlägen von FREUDENBERG und WEINGES (47).

Die Einteilung richtet sich dabei nach folgenden Gesichtspunkten:

Die Zahl der Sauerstoffatome im linken und dann im rechten Benzolring wird gezählt. Auf diese Weise werden Klassen gebildet, die durch zwei Zahlen symbolisiert werden können: etwa 2,2 für Nor-dihydroguajaretsäure, 3,2 für Dehydroxypodophyllotoxin. Die weitere Unterteilung folgt im wesentlichen der Oxydationsstufe in den Seitenketten. Dabei erhalten die einzelnen Gruppen bzw. Bindungen die folgenden Werte: Hydroxyl 1, Äthylenbindung 1, Cyclisierung zum Cyclolignan 1, Carbonyl 2, Äther 2, Carboxyl 3, Lacton 4. Die Summe dieser Werte kann hinter den Klassenbezeichnungen durch eine römische Ziffer angegeben werden. Auf diese Weise bekommt z.B. Olivil die folgenden Ziffern: 2 (2 Sauerstoffunktionen im linken Benzolring), 2 (2 Sauerstoffunktionen im rechten Benzolring), IV (2 Ätherbrücken in den Seitenketten = 2 x 2); Sikkimotoxin 3 (3 Sauerstoffunktionen im linken Benzolring), 2 (2 Sauerstoffunktionen im rechten Benzolring), VI (in den Seitenketten 1 Lactonstruktur = 4, 1 Hydroxylgruppe = 1, Cyclolignanstruktur = 1).

Neben den Formeln sind in unserer Übersicht aufgeführt:

1. die laufende Nummer,
2. die Klasseneinteilung nach FREUDENBERG und WEINGES (47),
3. der Gebrauchsname (und Synonyme),
4. Literatur zur Konstitution (Zahlen in Klammern),
5. die entsprechend den Nomenklaturvorschlägen von FREUDENBERG und WEINGES (47) gebildete Bezeichnung.

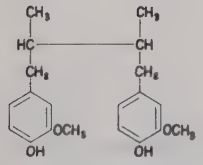


1. 2:2:0

Nor-dihydro-guajak-harzsäure (= Nor-dihydro-guajaretsäure)

(156)

3.4.3'.4'-Tetrahydroxy-lignan

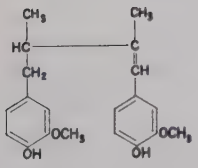


2. 2:2:0

Dihydro-guajakharzsäure (= Dihydro-guajaretsäure)

(137)

4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-lignan

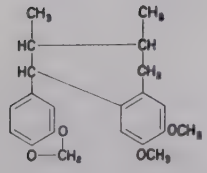


3. 2:2:I

Guajakharzsäure (= Guajaretsäure)

(139)

4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-lignen-7'

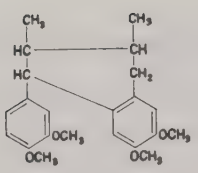


4. 2:2:I

Galcatin

(83)

3.4-Methylendioxy-3'.4'-dimethoxy-cyclolignan

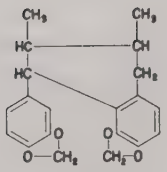


5. 2:2:I

Galbulin

(83)

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-cyclolignan



6. 2:2:I

Otobain

(51)

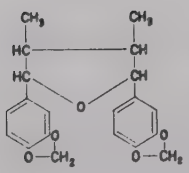
(3.4).(4'.5')-Bis-methylendioxy-cyclolignan

7. 2:2:I

Isootobain

(155)

3.4-Methylendioxy-3'.4'-dimethoxy-cyclolignan (vgl.p.33) (Konstitution identisch mit Galcatin (Formel Nr.4))

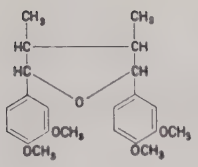


8. 2:2:II

Galbacin

(83)

(3.4).(3'.4')-Bis-Methylendioxy-7.7'-epoxy-lignan

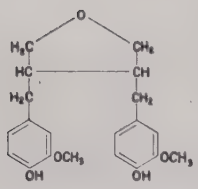


9. 2:2:II

Galgravin

(83)

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-7.7'-epoxy-lignan

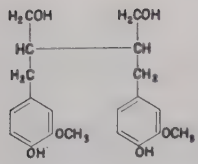


10. 2:2:II

Divanillyl-tetrahydrofuran

(46, 76)

4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-9.9'-epoxy-lignan

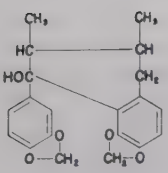


11. 2:2:II

Seco-isolariciresinol

(13, 48, 158)

4.9.4'.9'-Tetrahydroxy-3.3'-dimethoxy-lignan

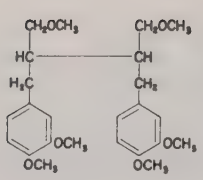


12. 2:2:II

Hydroxyotobain

(155)

7-Hydroxy-(3.4).(4'.5')-bis-methylen-dioxy-cyclolignan

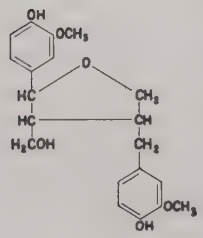


13. 2:2:II

Phyllanthin

(132)

3.4.9.3'.4'.9'-Hexamethoxylignan

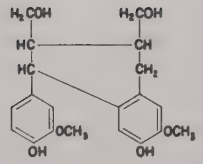


14. 2:2:III

Lariciresinol

(70, 72)

4.4'.9-Trihydroxy-3.3'-dimethoxy-7.9'-epoxy-lignan

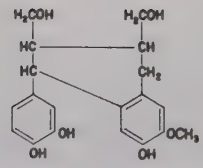


15. 2:2:III

Isolariciresinol

(75, 158)

4.9.4'.9'-Tetrahydroxy-3.3'-dimethoxy-cyclolignan

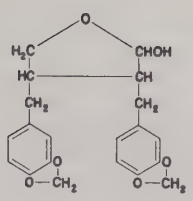


16. 2:2:III

Isotaxiresinol

(95)

3.4.9.4'.9'-Pentahydroxy-3'-methoxy-cyclolignan

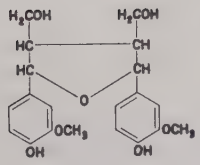


17. 2:2:III

Cubebin

(84)

(3.4).(3',4')-Bis-methylendioxy-9'-hydroxy-9.9'-epoxy-lignan

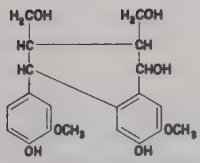


18. 2:2:IV

Olivil

(152)

4.9.4',9'-Tetrahydroxy-3.3'-dimethoxy-7.7'-epoxy-lignan

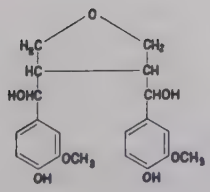


19. 2:2:IV

Isoolivil

(152, 153)

4.9.4',7',9'-Pentahydroxy-3.3'-dimethoxy-cyclolignan

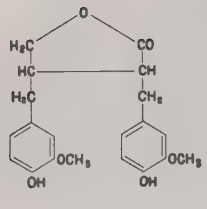


20. 2:2:IV

Liovil

(46, 48)

4.7.4',7'-Tetrahydroxy-3.3'-dimethoxy-9.9'-epoxy-lignan

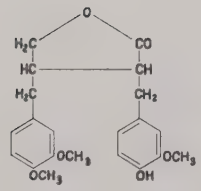


21. 2:2:IV

Matairesinol

(73)

4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-lignan-olid-(9.9')

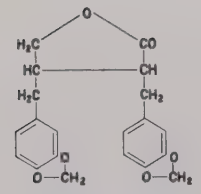


22. 2:2:IV

Arctigenin (= Matairesinol-4-methyl-äther; ß-D-Glucosid = Arctiin)

(71, 115)

4'-Hydroxy-3.4.3'-trimethoxy-lignan-olid-(9.9')

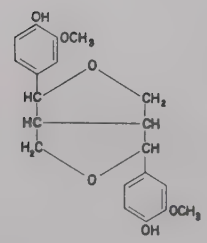


23. 2:2:IV

Hinokinin

(105)

(3.4).(3'.4')-Bis-methylendioxy-lignan-olid-(9.9.')



24. 2:2:IV

Pinoresinol

(36)

4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-(7.9').-(9.7')-bis-epoxy-lignan

25. 2:2:IV

Pinoresinol-dimethyläther (= Eudesmin)

(37)

26. 2:2:IV

Epipinoresinol (= Symplocosigenol;

ß-D-Glucosid = Symplocosin)

(112)

(Diastereomeres von Pinoresinol)

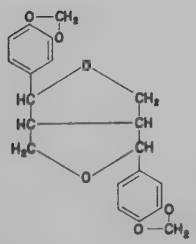
27. 2:2:IV

Epipinoresinol-mono-methyläther (=

Phillygenin; Glucosid = Phillyrin,

Forsythin, Phillyrosid)

(89)



28. 2:2:IV

Sesamin (= Pseudocubebin; DL-Sesamin

= Fagarol)

(19, 38, 88)

(3.4).(3'.4')-Bis-methylendioxy-(7.9').

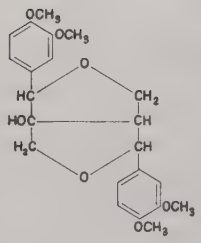
(9.7')-bis-epoxy-lignan

29. 2:2:IV

Episesamin (= Asarinin)

(27, 38)

(Diastereomeres von Sesamin)

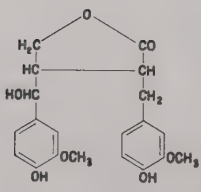


30. 2:2:V

Gmelinol (= 8-Hydroxy-pinoresinol-dimethyläther)

(3)

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-8-hydroxy-(7.9').(9.7')-bis-epoxy-lignan



31. 2:2:V

Hydroxy-matairesinol

(46)

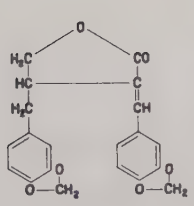
4.7.4'-Trihydroxy-3.3'-dimethoxy-lignan-olid-(9.9')

32. 2:2:V

Allo-hydroxy-matairesinol

(46)

(Diastereomeres von Hydroxy-matairesinol)

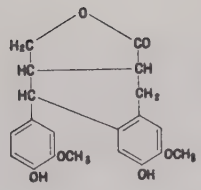


33. 2:2:V

Savinin (= Hibalacton)

(138)

(3.4).(3'.4')-Bis-methylendioxy-lignen-7'-olid-(9.9')

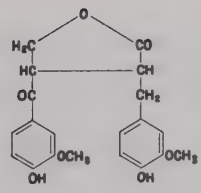


34. 2:2:V

Conidendrin (= Tsugaresinol, Tsugalacton, Sulfitlaugenlacton)

(35, 74)

4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-cyclolignan-olid-(9.9')

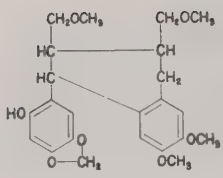


35. 2:2:VI

Oxo-matairesinol

(46)

4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-7-oxo-lignan-olid-(9.9')

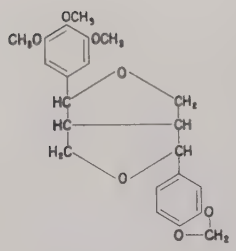


36. 3:2:III

Hypophyllanthin

(132)

6-Hydroxy-9.3'.4'.9'-tetramethoxy-3.4-methylen-dioxy-cyclolignan

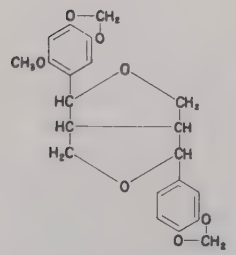


37. 3:2:IV

Aschantin

(54)

3.4.5-Trimethoxy-3'.4'-methylen-dioxy-(7.9').(9.7')-bis-epoxy-lignan

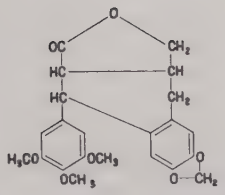


38. 3:2:IV

Sesangolin

(86)

6-Methoxy-(3.4).(3'.4')-bis-methylen-dioxy-(7.9').(9.7')-bis-epoxy-lignan



39. 3:2:V

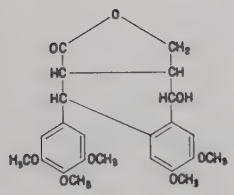
Dehydroxy-podophyllotoxin

(=Hernandion, Anthricin, Silicicolin)

(Dehydroxy-picropodophyllotoxin ist ein Diastereomeres)

(114)

3.4.5-Trimethoxy-3'.4'-methylendioxy-cyclolignan-olid-(9'.9)

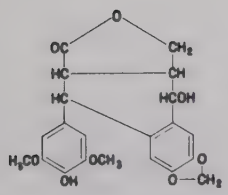


40. 3:2:VI

Sikkimotoxin

(22)

3.4.5.3'.4'-Pentamethoxy-7'-hydroxy-cyclolignan-olid-(9'.9)

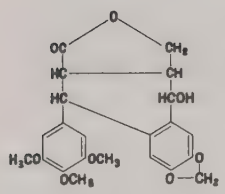


41. 3:2:VI

Demethyl-podophyllotoxin

(110)

4.7'-Dihydroxy-3.5-dimethoxy-3'.4'-methylendioxy-cyclolignan-olid-(9'.9)



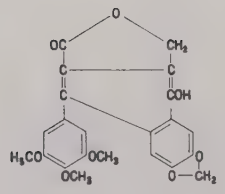
42. 3:2:VI

Podophyllotoxin

(Picropodophyllin ist ein Diastereomeres)

(61, 62)

3.4.5-Trimethoxy-3'.4'-methylendioxy-7'-hydroxy-cyclolignan-olid-(9'.9)

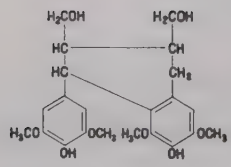


43. 3:2:VIII

Dehydro-podophyllotoxin

(96)

3.4.5-Trimethoxy-3'.4'-methylendioxy-7'-hydroxy-cycloligna -dien-7.7'-olid-(9'.9)

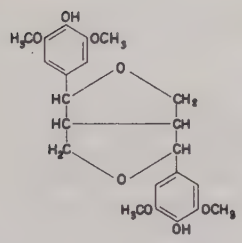


44. 3:3:III

Dimethoxy-isolariciresinol (= Lyoniresinol)

(48.159)

4.9.4'.9'-Tetrahydroxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-cyclolignan



45. 3:3:IV

Syringaresinol (= Lirioresinol C)

(28)

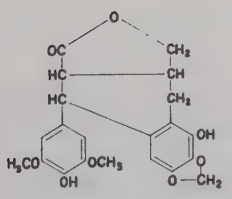
4.4'-Dihydroxy-3.5.3'.5'-tetra-methoxy-(7.9').(9.7')-bis-epoxy-lignan

46. 3:3:IV

Episyringaresinol (= Lirioresinol A)

(28)

(Diastereomeres von Syringaresinol)

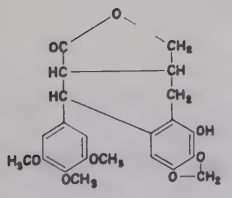


47. 3:3:V

α-Peltatin

(64)

4.2'-Dihydroxy-3.5-dimethoxy-3'.4'-methylendioxy-cyclo-lignan-olid-(9'.9)

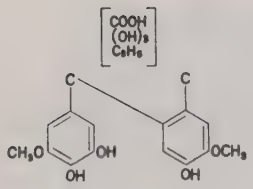


48. 3:3:V

ß-Peltatin

(64)

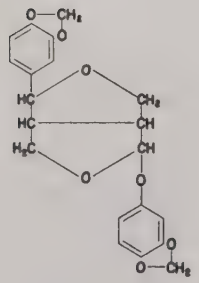
2'-Hydroxy-3.4.5-trimethoxy-3'.4'-methylendioxy-cyclolignan-olid-(9'.9)



49.

Plicatsäure

Es handelt sich wahrscheinlich um ein Lignan mit nebenstehender Teilformel. (50).



50.

Sesamolin

Die Verbindung ist kein Lignan im strengen Sinne, doch bestehen enge Beziehungen zu dieser Stoffgruppe (9, 66).

II. DIE VERBREITUNG DER LIGNANE IM PFLANZENREICH

Die in den folgenden Zusammenstellungen benutzten Zeichen F 1, F 2 etc. beziehen sich auf die laufenden Nummern in dem Abschnitt über die chemische Systematik der Lignane (S. 13 ff.).
Die Anordnung wurde entsprechend dem System in ENGLER's Syllabus der Pflanzenfamilien (12.Auflage) (33, 34) gewählt.
Lignane sind bisher nur in den Abteilungen Gymnospermae und Angiospermae gefunden worden. Von den Angiospermae sind sie nur aus der Klasse der Dicotyledoneae bekannt.

Die in der Literatur genannten Gattungs- und Artnamen wurden unverändert übernommen.

ABTEILUNG GYMNOSPERMAE

Klasse Cycadopsida — Reihe Ginkgoales

Familie Ginkgoaceae

Ginkgo biloba L.: Sesamin (F 28) (Kernholz)(90)

Klasse Coniferopsida — Reihe Coniferae

Familie Pinaceae

Abies arizonica: eventuell Conidendrin (F 34)
6 Arten der Gattung waren frei von Conidendrin (39).

Larix decidua Mill.: Lariciresinol (F 14) (Überwallungsharz) (5), Liovil (F 20) (Holz) (48), Secoisolariciresinol (F 11) (Holz) (48).

Larix lyallii Parl.: Conidendrin (F 34) (kleine Menge im Kernholz) (111). ERDTMAN (39) hatte in den von ihm untersuchten Vertretern der Gattung Larix kein Conidendrin gefunden.

Picea-Arten: Pinoresinol (F 24) (Überwallungsharz) (5, 78), Conidendrin (F 34) (Holz) (7 von 14 Arten, die geprüft wurden, enthielten Conidendrin) (39, 40).

Picea abies(L.) Karst.: Pinoresinol (F 24), Lariciresinol (F 14), Isolariciresinol (F 15), Secoisolariciresinol (F 11) (Überwallungsharz) (158).
Im Holz von Picea abies (L.) Karst. wurde von FREUDENBERG und KNOF (46) ein ganzes Spektrum von Lignanen nachgewiesen:
(-)-Hydroxymatairesinol (F 31), (-)-Allohydroxymatairesinol (F 32), (-)- Conidendrin (F 34), Pinoresinol (F 24), (-)-Liovil (F 20), (-)-Matairesinol (F 21), (-)-Lariciresinol (F 14), (+)-Oxomatairesinol (F 35), 3,4-Divanillyltetrahydrofuran (F 10).

Pinus-Arten: Pinoresinol (F 24) (Überwallungsharz) (38, 4, 78).
Conidendrin ist von dieser Gattung nicht bekannt. (39).

Pseudotsuga douglasii: Pinoresinol (F 24) (Überwallungsharz), Conidendrin fehlt im Holz (39).

Tsuga-Arten: Conidendrin (F 34) (Holz) (11, 39, 40, 93, 122).

Bsiher fanden sich keine Lignane in den Blättern dieser Familie, vielfach aber im Holz (s. Cupressaceae) (78).

Familie Cupressaceae

Die Angaben über Arten der Gattungen Callitris,

Chamaecyparis, Juniperus und Libocedrus s.l. fußen - soweit keine andere Literatur zitiert wird - auf Arbeiten folgender Autoren: FITZGERALD und Mitarbeiter (45) testeten die grünen Organe (Blätter bzw. Blätter und junge Sproßachsen) einer Anzahl von Arten der genannten Gattungen auf tumornekrotisierende Stoffe. Als aktive Prinzipien fanden sich (HARTWELL und Mitarbeiter (60, 57, 59), SCHRECKER und HARTWELL (138)) Podophyllotoxin (F 42) und Desoxypodophyllotoxin (F 39). Darüber hinaus wurde Savinin (F 33) festgestellt.

Callitris drummondii Benth.et Hook.: wahrscheinlich Podophyllotoxin oder Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe; biol.getestet).

Callitris intratropica Benth.et Hook.: wahrscheinlich Podophyllotoxin oder Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe); biol. getestet; ein Muster inaktiv).
Weitere 12 Arten der Gattung Callitris erwiesen sich bei biologischer Prüfung als inaktiv.

Chamaecyparis lawsoniana Parl.: Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe).

Chamaecyparis obtusa (S.et Z.)Endl.: wahrscheinlich Podophyllotoxin oder Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe; biol. getestet); Savinin (grüne Organe) (91, 107); Hinokinin (F 23) (Holz) (161).

Chamaecyparis pisifera Endl.: Savinin (grüne Organe) (107); kein Podophyllotoxin bzw. Desoxyphyllotoxin (grüne Organe; biol. getestet).

Juniperus barbadensis L.: wahrscheinlich Podophyllotoxin oder Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe); biol.getestet).

Juniperus communis L.: Savinin (Holz) (12).

Juniperus horizontalis Moench: wahrscheinlich Podophyllotoxin oder Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe; biol.getestet).

Juniperus lucayana Britt.: Podophyllotoxin (grüne Organe).

Juniperus scopulorum Sarg.: Podophyllotoxin (grüne Organe).

Juniperus sabina L.: Podophyllotoxin (grüne Organe), Savinin (grüne Organe).

Juniperus sabina L. var. tamariscifolia Ait.: ♂ Exemplar Podophyllotoxin (grüne Organe), ♀ Exemplar Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe), ♀ Exemplar Desoxypodophyllotoxin (Frucht), ♀ Exemplar keine Lignane (Holz).

Juniperus silicicola (Small) L.H. Bailey: Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe), ♂ Exemplar Podophyllotoxin (grüne Organe).

Juniperus thurifera L.: Savinin (Holz)(12).
Juniperus virginiana L.: ♂ Exemplar Podophyllotoxin (grüne Organe), ♀ Exemplar Podophyllotoxin (grüne Organe), ♀ Exemplar keine Lignane (Frucht).

Libocedrus bidwillii Hook: wahrscheinlich Podophyllotoxin oder Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe; biol. getestet).

Libocedrus chilensis Endl.: Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe).

Libocedrus plumosa Druce: wahrscheinlich Podophyllotoxin oder Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe; biol. getestet.).

Pilgerodendron uviferum Florin: wahrscheinlich Podophyllotoxin oder Desoxypodophyllotoxin (grüne Organe; biol.getestet).

Zur Gattung Juniperus: Nur Arten, die Juniperus sabina L. nahe stehen, sind biologisch

wirksam (45, 78).

Zur Gattung Libocedrus s.l.: Nur Arten von Austrocedrus, Libocedrus s.str. und Pilgerodendron sind biologisch wirksam (45, 78).

Thuja plicata Donn.: Plicatsäure (F 49) (Kernholz) (50). Die Konstitution der Verbindung ist noch nicht genau bekannt.

Die Lignane kommen bei den Cupressaceae seltener im Holz, vielfach dagegen in den Blättern (bzw. in den grünen Organen) vor (78).

Familie Podocarpaceae

Podocarpus spicatus: Matairesinol (F 21) (Holz) (32), Conidendrin (F 34) (in kleinen Mengen im Holz) (16, 14, 39), Secoisolariciresinol (F 11) (Holz) (14).

Familie Araucariaceae

Araucaria angustifolia: Pinoresinol (F 24) (Harz von beschädigtem Wurzelholz) (30), Pinoresinoldimethyläther (F 25) (Harz von beschädigtem Wurzelholz) (30).

Klasse Taxopsida

Reihe Taxales

Familie Taxaceae

Taxus baccata L.: Isotaxiresinol (F 16) (Kernholz) (95).

ABTEILUNG ANGIOSPERMAE

Klasse Dicotyledoneae

Reihe Salicales

Familie Salicaceae

Populus tremuloides, P.grandidentata, P. tacamahaca: 3 stereomere DL-Formen von 4.4'-Dihydroxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-(7.9'). (9.7') - bis - epoxy-lignan (F 45, 46) (aus Sulfitlauge von einem Gemisch aller drei Arten) (123).

Reihe Fagales

Familie Betulaceae

Alnus glutinosa (L.) Gaertn.: Lyoniresinol-xylosid (F 44) (Holz) (48).

Reihe Magnoliales

Familie Magnoliaceae

Liriodendron tulipifera L.: Liriodendrin (ein Di-ß- D-glucosid von Lirioresinol) (F 46) (innere Rinde) (28).

Familie Himantandraceae

Himantandra baccata Bail.: Galbacin (F 8) (Rinde) (83), Galbulin (F 5) (Rinde) (83), Galcatin (F 4) (Rinde) (83).

Himantandra belgraveana F. Muell.: Galgravin (F 9) (Rinde) (83).

Bei den Himantandra-Lignanen handelt es sich um Cyclolignane oder 7.7'-Epoxylignane. Die hier vorkommenden Cyclolignane sind gänzlich

ohne O-Funktion in den "Seitenketten". Die 7.7'-Epoxylignane besitzen in 8.9.8'.9'-Stellung keine O-Funktionen. Diese Merkmalskombinationen wurden bisher - mit einer Ausnahme (Otobain bei den Myristicaceae) - an anderen Stellen im Pflanzenreich nicht gefunden.

Familie Myristicaceae

Myristica otoba: Otobain (F 6), Hydroxyotobain (F 12) und ein Gemisch von isomeren Methyläthern, die nach Methylierung Isootobain liefern (F 7) (aus Otoba-Butter) (51, 155).

Familie Lauraceae

Ocotea usambarensis Engl.: Sesamin (F 28) (Rinde) (55, 18).

Familie Hernandiaceae

Hernandia ovigera L.: Desoxypodophyllotoxin (F 39) (Samenöl). Die frühere Angabe (67), wonach 1-(3,4,5-Trimethoxy-phenyl)-3-oxymethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-lacton hier vorkommt, ist zu korrigieren. Es handelt sich um Hernandion (=Desoxypodophyllotoxin) (68).

Hernandia sonora : Podophyllotoxinacetat (Acetat von F 42) (94), Picropodophyllinacetat (Diastereomeres von Podophyllotoxinacetat, evtl. Kunstprodukt) (Holz) (94).

Reihe Ranunculales

Familie Berberidaceae

Podophyllum emodi Wall.: Podophyllotoxin (F 42) (Harz aus Rhizom) (31, 85, 128), 4'-Desmethyl-podophyllotoxin (F 41) (Harz)(109),

Podophyllotoxin-ß-D-glucosid (F 42) (Rhizom) (145, 147, 157), Desmethyl-podophyllotoxin-ß-D-glucosid (F 41) (Rhizom) (146, 157), Picropodophyllin-ß-glucosid (Diastereomeres von Podophyllotoxin-glucosid, wahrscheinlich Artefakt) (Harz) (109, 110).

Podophyllum emodi Wall.var.hexandrum: Podophyllotoxin (F 42) (Harz) (20), Picropodophyllin (Diastereomeres von Podophyllotoxin, wahrscheinlich Artefakt) (Harz) (20).

Podophyllum peltatum L.: Podophyllotoxin (F 42) (Rhizom, Harz aus Rhizom) (31, 128), Desoxypodophyllotoxin (F 39) (Harz) (97), Dehydropodophyllotoxin (F 43) (96), ∝ -Peltatin (F 47) (Wurzeln) (56), ß-Peltatin (F 48) (Wurzeln) (58), Podophyllotoxin-ß-D-glucosid (F 42) (147, 157), 4'-Desmethyl-podophyllotoxin-ß-D-glucosid (F 41) (157), ∝ -Peltatin-ß-D-glucosid (F 47) (148, 157), ß-Peltatin-ß-D-glucosid (F 48) (147, 157).

Podophyllum sikkimensis: Sikkimotoxin (F 40) (Harz) (21, 23).

Die Podophyllum-Lignane sind durch eine Cyclo-Lignan-olid-9.9'-Struktur ausgezeichnet. Diese findet sich bei keinem anderen Lignan. Des weiteren stimmen die Podophyllum-Lignane darin überein, daß sie sämtlich in 3.4.5.3'.4'-Stellung O-Funktionen aufweisen. Unterschiedliche O-Substitution in beiden Benzolringen ist bei Lignanen selten.

Einzelne Podophyllumlignane (vor allem Podophyllotoxin und Desoxypodophyllotoxin) treten auch an anderen Stellen des Systems auf.

Reihe Piperales

Familie Piperaceae

Piper cubeba: Cubebin (F 17) (Früchte) (17, 72).

Piper guineense: Sesamin (F 28) (Früchte) (54), Aschantin (F 37) (Früchte) (54).

Piper lowong: Sesamin (F 28) (Früchte) (125).

Reihe Aristolochiales

Familie Aristolochiaceae

Asarum blumei Duch.: Episesamin (F 29) (82).

Asarum sieboldii Miquel: Episesamin (F 29) (Wurzeln und Rhizom) (24).

Asarum sieboldii Miquel var. seoulensis Nakai: Sesamin (F 28) (Wurzeln) (88), Episesamin (F 29) (Wurzeln) (88).

Reihe Rosales

Familie Rosaceae

Prunus jamasakura: befallen von dem Pilz Coriolus versicolor: Isoolivil (F 19) (Holz) (65). Im Zusammenhang mit dem Pilz findet eine Umstimmung des Stoffwechsels statt. Normalerweise findet sich die Verbindung weder in der Prunus-Art noch im Pilz.

Sorbus aucuparia L., S.intermedia (Ehrh) Pers., S. scopulina, S. americana, S. decora: Lyoniresinol-xylosid (F 44) (Holz) (2, 43, 48, 133).

Reihe Geraniales

Familie Zygophyllaceae

Guaiacum officinale L.: Gujaretsäure (F 3) (Guajakharz) (80, 139, 137), Dihydroguajaretsäure (F 2) (Guajakharz) (137).

Larrea cuneifolia: Nor-dihydroguajaretsäure (F 1) (134).

Larrea divaricata Cav.: Nor-dihydroguajaretsäure (F 1) (Blätter und Stengel) (10, 52, 156).

Larrea nitida: Nor-dihydroguajaretsäure (F 1) (100).

Der Bau der Guaiacum-Lignane ist formal sehr einfach. Die Seitenketten sind nicht zu einem Ring geschlossen und unsubstituiert. Es handelt sich um die einzigen aus der Natur bekannten Verbindungen dieser Art. Sauerstoffunktionen befinden sich in 3.4.3'.4'-Stellung. Nor-dihydroguajaretsäure hat als einziges natürliches Lignan weder Methylendioxy- noch Methoxy-Gruppen.

Familie Euphorbiaceae

Phyllanthus niruri L.: Phyllanthin (F 13) (Blätter) (132), Hypophyllanthin (F 36) (Blätter) (132).

Hypophyllanthin ist außer Sesangolin das einzige Lignan mit einer O-Funktion in 2-Stellung (α - Peltatin und ß-Peltatin weisen eine O-Funktion

in 2'-Stellung auf).

Reihe Rutales

Familie Rutaceae

Acronychia muelleri W.D.Francis: Episesamin (F 29) (Blätter) (27).

Fagara viridis: Sesamin (F 28) (Rinde) (121)

Fagara xanthoxyloides Lam.: Mischung von (+)- und (-)-Sesamin (F 28) (Rinde) (129). Mehr (+)- als (-)-Sesamin (19).

Xanthoxylum carolinianum: Episesamin (F 29) (Rinde) (29).

Xanthoxylum clava-herculis L.: Episesamin (F 29) (Rinde) (101).

Die enge Verwandtschaft der bei den Rutaceae vorkommenden Verbindungen vom Lignantyp ist offensichtlich. Es handelt sich um Spiegelbildisomere bzw. um Diastereomere. Derartige Verbindungen kommen allerdings auch noch an anderen Stellen vor.

Reihe Myrtiflorae

Familie Myrtaceae

Eucalyptus-Arten: Pinoresinoldimethyläther (Eudesmin) (F 25) (Kino) (131, 104, 142).

Nach ROBINSON und SMITH (131) kommt Eudesmin nur in solchen Arten der Gattung Eucalyptus vor, die Aromadendrin, Gerbstoffe vom Typ des Katechin und ätherisches Öl mit Cineol und Pinen enthalten. Arten, die Phellandren, Resorcin oder Gerbstoffe vom Typ des Phloroglucin sowie Pinen als Hauptbestandteil des ätherischen Öls bilden, produzieren kein Eudesmin.

Reihe Umbelliflorae

Familie Umbelliferae

Anthriscus sylvestris: Desoxypodophyllotoxin (F 39) (Wurzel) (114).

Cicuta maculata: Desoxypicropodophyllotoxin (Wurzel) (106, 63). Es handelt sich wahrscheinlich um ein Artefact, das aus Desoxypodophyllotoxin (F 39) entstanden ist.

Reihe Ericales

Familie Ericaceae

Lyonia ovalifolia var. elliptica: Lyoniresinol-xylosid (F 44) (Holz) (160).

Reihe Ebenales

Familie Symplocaceae

Symplocos lucida Sieb.et Zucc.: Symplocosin

(= ß-Glucosid von Epipinoresinol) (F 26) (Rinde) (113).

Reihe Oleales

Familie Oleaceae

Forsythia- und Phillyrea-Arten: Phillyrin (Glucosid des Phillygenins) (F 27) (Blätter, Sproßachsen, Rinde von Sproßachsen) (44, 53, 99, 143).

Olea cunninghamii: Isoolivil (F 19) (Harz des Holzes) (15).

Olea europaea: Olivil (F 18) (Harz des Stammes) (126, 151).

Olea fragrans: wahrscheinlich Phillyrin (= Glucosid des Phillygenins) (Blätter) (44).

Die Lignane der Oleaceae sind eng verwandt, wie die O-Funktionen der Benzolringe erkennen lassen.

Reihe Tubiflorae

Familie Convolvulaceae

Humbertia madagascariensis: Pinoresinol-dimethyläther (F 25) (Kernholz) (25).

Familie Verbenaceae

Gmelina leichhardtii: Gmelinol (F 30) (Holz) (8).

Familie Pedaliaceae

Sesamum angolense: Sesamin (F 28) (Samenöl) (124), Sesamolin (F 50) (Samenöl) (86), Sesangolin (F 38) (Samenöl) (86).

Sesamum indicum: Sesamin (F 28) (Samenöl) (1, 7, 87, 149), Sesamolin (F 50) (Samenöl) (1).

Sesamolin ist kein Lignan im strengen Sinne, ist aber eng verwandt mit dieser Stoffgruppe und leitet sich vom Sesamin ab.

Reihe Campanulales

Familie Compositae

Subtribus Carduinae und Centaureinae: Arctiin (ß-D-Glucosid des Arctigenins) (F 22) (Früchte).

Arctiin ist in beiden Subtribus weit verbreitet (s.Tabelle p.67 f).

Prinzipielle Unterschiede zwischen Gymnospermen- und Angiospermen-Lignanen bestehen nicht. Vier Lignane (Desoxypodophyllotoxin, Podophyllotoxin, Pinoresinoldimethyläther, Sesamin) treten in beiden Abteilungen auf.

HATHWAY (in HILLIS, WOOD EXTRACTIVES, p. 172 f.) (69) macht den Versuch, das Substitutionsmuster mit der systematischen Stellung in Beziehung zu setzen und hält es

für möglich, daß bestimmte Familien dadurch charakterisiert werden können. Er betont, daß z.B. bei den Pinaceae 10 Lignane mit Guajacyl-Substitution in beiden Benzolkernen vorliegen und erwartet ein verbreitetes Vorkommen der Syringyl-Substitution bei den Lignanen der Angiospermen, wofür es eine Reihe Beispiele gibt. Das wirft die Frage des Zusammenhangs mit der Ligninstruktur bei Gymnospermen und Angiospermen auf (Guajacylstruktur bei Gymnospermen, Guajacyl- und Syringylstruktur gemischt bei Angiospermen). Man denke aber an das in einigen Fällen gesicherte Vorkommen von Podophyllotoxin bzw. Desoxypodophyllotoxin bei Cupressaceae (in den Blättern). Die Verteilung der Lignane folgt sicher nicht einfachen Regeln. Vielleicht trifft die Entsprechung zur Ligninstruktur (wenigstens in Zahl und Stellung der O-Funktionen) nur für die Lignane des Holzes zu. Das wäre physiologisch verständlich. Im Holz von Gymnospermen wurde bisher kein Lignan mit drei Sauerstoffunktionen (bzw. Syringylsubstitution) im Benzolkern gefunden.
Viele Lignane zeigen eine sporadische Verbreitung. Lignane, die nach den heutigen Kenntnissen isoliert vorkommen (in einer Art, einer Gattung, einer Familie) sind folgende:

Liovil (Pinaceae), Isolariciresinol (Pinaceae), Lariciresinol (Pinaceae), Hydroxymatairesinol, Allohydroxymatairesinol, 3.4-Divanillyltetrahydrofuran (alle in Picea abies, einer besonders intensiv untersuchten Art) Hinokinin

(Chamaecyparis obtusa), Plicatsäure (Thuja plicata), Savinin (Cupressaceae), Isotaxiresinol (Taxus baccata), die Himantandra-Lignane (Himantandra), Otobain etc. (Myristica otoba), 4'-Desmethylpodophyllotoxin, Dehydropodophyllotoxin, α-Peltatin, ß-Peltatin, Sikkimotoxin (alle Podophyllum, gut untersucht), Cubebin (Piper cubeba), Aschantin (Piper guineense), Zygophyllum-Lignane (Guaiacum, Larrea), Phyllanthin, Hypophyllanthin (Phyllanthus niruri), Epipinoresinol-glucosid (Symplocos lucida), Phillyrin (Oleaceae), Olivil (Olea europaea), Gmelinol (Gmelina leichhardtii), Sesamolin (Sesamum), Sesangolin (Sesamum Angolense), Arctiin (Compositae).

Es ist zu berücksichtigen, daß bisher kaum systematische Untersuchungen über die Verbreitung der Lignane vorliegen.

C DIE VERBREITUNG VON ARCTIIN IN DER FAMILIE DER COMPOSITAE

I. ZUR BOTANIK DER COMPOSITAE

Unsere Zusammenstellung führt die wichtigsten bekannten Merkmale der Familie zur allgemeinen Information und Übersicht auf.

Eine neueste Bearbeitung der Compositae, die unserer Übersicht in erster Linie als Grundlage dient, stammt von G. WAGENITZ (Campanulales in ENGLER's Syllabus der Pflanzenfamilien, 12.Aufl., 2.Bd., p.478 ff.(1964)(34)). Weitere die Familie allgemein betreffende wichtige Literatur: BENTHAM, G., Classification, history and geographical distribution of the Compositae (6); CRONQUIST, A., Phylogeny and taxonomy of the Compositae (26); HOFFMANN, O., Compositae (81); STIX, E., Pollenmorphologische Untersuchungen an Compositen (144); UEXKÜLL-GYLLENBAND, M.von, Phylogenie der Blütenformen und der Geschlechterverteilung bei den Compositen (150).

Die Familie der Compositae (Asteraceae) gehört zu den Campanulales (Campanulatae, Asterales, Synandrae), einer Ordnung der Sympetalae innerhalb der Dikotyledonen.

Mit etwa 920 Gattungen und 19ooo Arten stellen die Compositae die größte Familie neben den Orchidaceae dar.

Ihre Vertreter sind über die ganze Erde verbreitet, wobei verhältnismäßig wenige in den Tropen - von den Gebirgen abgesehen - anzutreffen sind.
Es handelt sich um eine recht homogene Familie, besonders was Blütenbau, Früchte und Blütenstand betrifft. Von einigen Autoren wurde dennoch versucht, eine Gruppe (Liguliflorae) herauszunehmen und sie in den Rang einer eigenen Familie (Cichoriaceae) zu erheben. Diese Aufspaltung wird jedoch von der Mehrzahl der Systematiker abgelehnt.
Es handelt sich vorwiegend um krautige Pflanzen sowie um Sträucher; wenige Vertreter haben baumartigen Habitus. Die Blätter sind wechselständig, seltener gegenständig angeordnet.
Die meist entomogamen Blüten sind in Köpfchen oder verkürzten Ähren vereinigt. Die Köpfchen werden von einer als Involukrum bezeichneten Hülle von Hochblättern umgeben. Tragblätter fehlen oder sind als Spreublätter ausgebildet. Vielfach sind die Blüten eines Köpfchens verschiedenartig, mit vergrößerten, häufig weiblichen oder sterilen Randblüten, wobei insgesamt der Eindruck einer Einzelblüte entstehen kann ("Pseudanthium"). Die Köpfchen ihrerseits können in Form verschiedener "Blütenstände" angeordnet sein. Einen Sonderfall stellen die Köpfchen zweiter Ordnung dar, die durch Reduktion der Einzelköpfchen und Aggregation zu "Pseudocephalien" ent-

stehen.

Die einzelnen Blüten sind (meist) fünfzählig, zwittrig (oder männlich oder weiblich), aktinomorph (oder zygomorph). Der Kelch ist meistens undeutlich ausgebildet, an seiner Stelle bilden Schüppchen, Dornen, Borsten oder Haare einen Pappus. Die Krone ist aktinomorph, röhrig oder zygomorph, zweilippig oder zungenförmig. Die Staubblätter sind am Grunde mit der Kronröhre vereint, die Filamente meist frei, die Antheren zu einer Röhre vereinigt, indem sie mit der Kutikula aneinander haften. Das Pistill besteht aus zwei verwachsenen Karpellen. Das unterständige Ovar ist einfächrig, mit einer Samenanlage. Es ist ein epigyner Diskus vorhanden. Der Griffel fertiler Blüten ist an der Spitze zweispaltig, wobei die Schenkel auf ihrer Innenseite die Narbenregion tragen; außen bzw. an der Spitze sind Sammelhaare ausgebildet (Fegeapparat). Die Frucht ist fast immer nußartig, die Samenschale eng mit der Fruchtwand vereint (Achäne). Dem Samen fehlt ein Endosperm, der Embryo ist gerade.

Anatomisch ist die Familie durch gegliederte Milchröhren oder schizogene Ölbehälter ausgezeichnet. Als Reservekohlehydrat wird Inulin gespeichert.

Zur Untergliederung der Familie wird insbesondere die Ausbildung des Griffels und der Antheren verwendet, ferner die Ausgestaltung der Blüten im Köpfchen, die Gestalt

der Hüllblätter und des Pappus, weiter die Pollenmorphologie.
Die Familie gliedert sich in zwei Unterfamilien:

1. Asteroideae (Tubuliflorae). Die Scheibenblüten besitzen keine zungenförmige Krone; die Zunge der Randblüten besteht, falls ausgebildet, aus drei verwachsenen Zipfeln. Milchröhren fehlen zumeist; vielfach sind schizogene Ölbehälter vorhanden. Die Pollenkörner sind meist ringsum bestachelt.
Zu dieser Unterfamilie gehören 12 Tribus.

2. Cichorioideae (Liguliflorae). Alle Blüten besitzen eine zungenförmige Krone, wobei die Zunge aus allen fünf Zipfeln gebildet wird. Es liegen gegliederte Milchröhren vor, sehr selten sind Ölbehälter anzutreffen. Die Oberfläche der Pollenkörner wird meist durch bestachelte Leisten in polygonale Felder geteilt.
Zu dieser Unterfamilie gehört nur 1 Tribus.

Über die weitere Untergliederung der Familie in Tribus und Subtribus siehe Tabelle p.60f.

In den Bezeichnungen Cardueae (für Cynareae) und Echinopinae (für Echinopsidinae, Echinopsinae) folgen wir WAGENITZ in ENGLER's Syllabus (34).

II. BISHERIGE UNTERSUCHUNGEN

Arctiin wurde im Jahre 1929 erstmalig von SHINODA und KAWAGOYE (141) aus Früchten der Großen Klette (Arctium lappa L.) isoliert.

Der Name der Verbindung sowie ihres Aglykons (Arctigenin) stammt von den gleichen Autoren.

Die Konstitution wurde von OMAKI (115, 116, 117, 118, 119) und HAWORTH und KELLY (71) aufgeklärt (Formel Nr. 22, p.18).

LINDNER (103) fand bei orientierenden Untersuchungen, denen noch kein exaktes Nachweisverfahren zugrunde lag, Arctiin auch in den Früchten anderer Arten der Gattung Arctium L. (A.minus (Hill) Bernh., A.tomentosum Mill.).

SCHULZ (140) konnte aus den Früchten einer weiteren Composite - des Benediktenkrauts, Cnicus benedictus L. - eine Substanz isolieren, die in allen geprüften Eigenschaften mit Arctiin, das von dem Autor aus Arctium lappa L. gewonnen wurde, übereinstimmte. Die Stammpflanze gehört zur gleichen Tribus - Cardueae (Cynareae) - wie Arctium lappa L.

Während die Gattung Arctium L. jedoch zur Subtribus Carduinae gerechnet wird, ist Cnicus L. ein Vertreter der Subtribus Centaureinae.

Eine Untersuchung der Früchte weiterer Arten beider Subtribus auf papierchromatographischem Wege durch den

gleichen Autor ergab, daß die Verbindung hier verbreitet ist. Arctiin wurde auf diese Weise in den Früchten von Vertretern folgender Gattungen festgestellt: Cirsium Mill.em.Scop., Cousinia Cass., Jurinea Cass., Onopordum L., Centaurea L., Serratula L.

Es erwies sich jedoch, daß Arctiin in beiden Subtribus nicht durchgängig verbreitet ist. Es fehlt beispielsweise in der Gattung Silybum Adans. (Zu dieser Gattung gehören zwei Arten, beide waren frei von Arctiin.)

Auch innerhalb einzelner Gattungen, deren manche Vertreter Arctiin enthalten, gibt es Arten, in denen die Verbindung nicht gefunden wird. Das trifft etwa für Cirsium Mill.em.Scop. zu.

Die aus der Literatur bekannten Ergebnisse über die Verbreitung von Arctiin sind in der Tabelle p.62ff. mit aufgenommen.

III. PROBLEMSTELLUNG

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß Arctiin sowohl in der Subtribus Carduinae als auch in der Subtribus Centaureinae, die beide zu den Cardueae (Cynareae) gehören, vorkommt.

Um für die Systematik brauchbare Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, auch andere Compositae zu prüfen. Es ist festzustellen, ob die Verbindung in anderen Tribus der Compositae auftritt, ob sie vielleicht sogar über die ganze Familie verbreitet vorkommt.

Weiterhin muß untersucht werden, ob sich die Verteilung von Arctiin auf die beiden genannten Subtribus innerhalb der Cardueae (Cynareae) beschränkt oder ob Arctiin auch in den übrigen Subtribus (Echinopinae, Carlininae) vorhanden ist.

Es erweist sich als zweckmäßig, die Pflanzenteile, in denen Arctiin bisher ausschließlich gefunden wurde, nämlich die Früchte, zu untersuchen. In begrenztem Maße ist auch eine Prüfung vegetativer Pflanzenteile vorgesehen.

Die sich aus diesen Untersuchungen ergebenden Resultate sind dann soweit möglich auf ihre Übereinstimmung mit den Auffassungen zu prüfen, die von den Vertretern der systematischen Botanik entwickelt wurden.

IV. METHODIK

1. Allgemeines

Bei einer phytochemischen Untersuchung, die sich mit der Verbreitung eines Stoffes oder einer Stoffgruppe befaßt, ist es notwendig, ein möglichst schnell durchführbares und doch sicheres Aufarbeitungs- und Nachweisverfahren anzuwenden. Es sind vor allem die neueren Mikromethoden (Papier- und Dünnschichtchromatographie), die solche Prüfungen möglich machen, da sie verhältnismäßig rasch vorgenommen werden können und, wenn Vergleichsmaterial zur Verfügung steht, auch zuverlässig sind.
In unserem Fall bot sich die Papierchromatographie als geeignet an, die sich auch bei den von SCHULZ (140) durchgeführten Untersuchungen bewährt hatte.
Auf diese Weise war auch mit relativ geringen Mengen an Untersuchungsmaterial auszukommen. Wir konnten jedoch die Untersuchungen nicht auf einen einzigen Test aufbauen, wie es aus Gründen der Zeitersparnis wünschenswert gewesen wäre, da es weder für das Lignanskelett noch speziell für Arctiin sichere, einfach zu handhabende Proben dieser Art gibt.
Die Arctiinprüfung, wie wir sie durchführten, beruht auf einer Kombination von Nachweisen verschiedener Art (R_f-Werte, Farbreaktionen und UV-Absorption). Das beding-

te ein - im Rahmen der modernen Methoden - relativ langwieriges Aufarbeitungsverfahren, das sich besonders bei der nicht immer leichten Sicherstellung negativer Resultate bewähren mußte.
Die Prüfungen konnten nur stichprobenartig erfolgen; eine intensive Durchforschung der gesamten Compositae ist in Anbetracht der sehr großen Zahl an Arten und Gattungen ohnehin unmöglich.
Um dennoch allgemeine Aussagen machen zu können, war es notwendig, die Proben möglichst gleichmäßig dem zu untersuchenden Gebiet zu entnehmen. Es mußten Vertreter aus allen Tribus und aus möglichst zahlreichen Subtribus der Compositae geprüft werden.

2. Material

Den größten Teil des Pflanzenmaterials konnten wir selbst im Botanischen Garten Berlin-Dahlem, der eine große Zahl von Compositae kultiviert, sammeln.
Mehrere wildwachsende Pflanzen wurden gleichfalls verwertet.
Von einigen wichtigen Taxa waren uns jedoch keine oder zu wenig Vertreter direkt zugänglich. In diesen Fällen mußten wir uns mit Früchten behelfen, die uns von verschiedenen europäischen Gärten zugesandt wurden. Das betrifft insbesondere die Subtribus Echinopinae und Carlininae.

Die Nachbestimmung dieses Materials ist schwierig. Wir verglichen die Früchte mit Abbildungen und Beschreibungen aus der Literatur bzw. mit gesichertem Material aus dem Botanischen Garten Berlin-Dahlem, um die Einordnung in Subtribus bzw. Gattungen sicherzustellen. Bei den für uns besonders wichtigen Cardueae wird die systematische Zuordnung zu den Subtribus ohnehin weitgehend anhand von Merkmalen der Früchte durchgeführt. Das erleichterte diese Arbeit.

3. Untersuchungsverfahren

Im Prinzip konnten wir die von SCHULZ (140) bei seinen Untersuchungen angewandte Methode übernehmen, mußten sie jedoch in einigen Punkten modifizieren, um sie den von uns verfolgten Zwecken anzupassen.
SCHULZ zog eine kleine Menge zerstoßener Früchte (jeweils 500 mg) nacheinander mit Petroläther und Methanol im Reagenzglas aus, schickte den Methanolextrakt zur Vorreinigung über eine kleine Säule von Aluminiumoxyd und chromatographierte anschließend mehrfach zweidimensional auf Papier in verschiedenen Laufmitteln, wobei er jeweils die den Flecken entsprechenden Partien des Papiers extrahierte, erneut auftrug etc. Die R_f-Werte wurden durch Cochromatographie festgelegt, ferner wurden Farbreaktionen vorgenommen und die Maxima der

UB-Absorption bestimmt.

Bei unserem Vorgehen mußte besonderer Wert darauf gelegt werden, auch negative Resultate zu sichern und möglichst geringe Vorkommen zu erfassen.

Daher gingen wir von größeren Mengen (Früchte ca. 3 g) aus. Die Früchte wurden mit einer Handmühle fein zermahlen. Die Extraktion nahmen wir im Soxhlet-Apparat vor, wobei jeweils 3 bis 4 Stunden mit einem Lösungsmittel ausgezogen wurde. Auf diese Weise ist eine vollständigere und zugleich schonende Erfassung der Substanzen gewährleistet.

Vorversuche ergaben darüber hinaus, daß bei der Vorreinigung des Methanolextrakts (in dem Arctiin und Arctigenin nebeneinander vorliegen) mit Hilfe einer Aluminiumoxydsäule Substanzverluste auftraten. Um diesen Arbeitsgang zu vermeiden, extrahierten wir statt mit Methanol nacheinander mit Äther und Chloroform. Arctigenin findet sich dabei in der Äther-, Arctiin in der Chloroformfraktion. Nach unseren Beobachtungen eignen sich Äther und Chloroform in gleicher Weise wie Methanol zur Extraktion der Verbindungen. Sowohl Äther- als auch Chloroformextrakt sind so beschaffen, daß eine Vorreinigung nicht mehr notwendig ist. Sie können unmittelbar mit Hilfe der Papierchromatographie weiterverarbeitet werden.

Bei der Aufarbeitung von Material aus Sproßachsen und Blättern genügte die Extraktion mit Methanol, nachdem vorher mit Petroläther entfettet worden war. Der Methanol-

extrakt dieser Pflanzenteile enthält nicht so viele Substanzen, daß eine Vorreinigung mit Aluminiumoxyd notwendig wäre.

Zur Reinigung der Substanz (Arctiin bzw. Arctigenin) benutzten wir die eindimensionale Papierchromatographie (s.Schema p.79f). Das erfordert zwar mehr Zeit als bei der Verwendung von zweidimensionalen Chromatogrammen, da häufiger extrahiert und chromatographiert werden muß, hat aber den Vorzug einer besseren Säuberung von Begleitstoffen, wie wir in Vorversuchen feststellen konnten. Das ist insbesondere für die Aufnahme der UV-Absorptionskurve wichtig.

Es läge nahe, bei eindimensionaler Chromatographie zum Zwecke der Extraktion die Auszüge bandförmig aufzutragen, um auf diese Weise mit einem Chromatogramm größere Substanzmengen zu erhalten. Das punktförmige Auftragen erweist sich nach unserer Erfahrung jedoch als geeigneter, da eine bessere Auftrennung erzielt wird.

Einen Vorteil der Dünnschicht- gegenüber der Papierchromatographie konnten wir in unserem Fall nicht erkennen. Die zur Identifizierung von Arctiin und Arctigenin verwendeten Farbreaktionen waren auf Papier besser und eindeutiger zu erkennen als auf zum Vergleich verwendeten Kieselgel-G-Platten.

Das von uns angewandte Verfahren bewährte sich an allen geprüften Objekten und erlaubte stets sichere (positive

oder negative) Aussagen.
In der vorliegenden Untersuchung wurde eine Pflanze dann als Arctiin- (bzw. Arctigenin-)führend angesehen, wenn

1. die Substanz in verschiedenen Laufmitteln die gleichen R_f-Werte aufwies wie die mitlaufende authentische Testsubstanz, wenn

2. die Substanz die gleichen Farbreaktionen wie Arctiin ergab und wenn

3. die Maxima der UV-Absorption hinsichtlich der Wellenlänge übereinstimmten.

Die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure erwies sich besonders als Vorprobe auf den ersten orientierenden Chromatogrammen als nützlich.

V. ERGEBNISSE

1. Die Verbreitung von Arctiin in der Tribus Cardueae (Cynareae)

a) Subtribus Carduinae und Centaureinae

Früchte

In drei Fällen wurden Arten, die früheren Angaben zufolge (103, 140, 141) Arctiin enthalten, nachuntersucht. Die Verbindung ließ sich erneut nachweisen in Arctium lappa L., Arctium tomentosum Mill., Onopordum acaule (L.) Scop.

Arctiin konnte erstmalig in den zu den Carduinae gehörenden Gattungen Cynara L. und Saussurea DC. gefunden werden.

Bemerkenswert erscheint das Neuvorkommen in der chemisch bereits gut (allerdings nicht speziell auf Lignane) untersuchten Art Cynara cardunculus L.s.l., deren Früchte reichlich Arctiin produzieren. Es handelt sich um eine im Mittelmeergebiet verbreitete alte Kulturpflanze (Artischocke, Kardy) mit beträchtlicher morphologischer Variationsbreite. Bei dem uns zur Verfügung stehenden Material handelte es sich nicht um eine einheitliche Sorte, wie die Aussaat einer Probe ergab.

Aus der Gattung Saussurea DC. prüften wir die Art S. candicans C.B.Cl., die gleichfalls Arctiin in den Früchten

führt.

Weitere neue Vorkommen sind aus den Gattungen Onopordum L. (Subtribus Carduinae) und Centaurea L. (Subtribus Centaureinae) zu melden: Onopordum illyricum L., Centaurea maculosa Lam. subsp. rhenana (Boreau) Gugl., Centaurea dealbata Willd., Centaurea ruthenica Lam., Centaurea scabiosa L.

Danach ist Arctiin in den drei bisher untersuchten Onopordum-Arten sowie in allen acht geprüften Species der Gattung Centaurea vorhanden.

SCHULZ (140) hatte bei den in Vertretern der Gattungen Serratula und Centaurea vorkommenden Substanzen etwas von Arctiin abweichende Maxima der UV-Absorption gefunden (z. B. Centaurea cynaroides (Less.) O.Hoffm. 221 mμ, 275 mμ anstatt 230 mμ und 280mμ). Seine Annahme, daß es sich trotzdem um Arctiin handelt, wird durch unsere Ergebnisse bestätigt. Auf Grund des verbesserten Trennverfahrens erhielten wir auch bei den Vertretern der Gattung Centaurea eine recht gute Annäherung an die geforderten Werte (s. Versuchsteil).

In Früchten von Serratula coronata L. ließ sich die Verbindung nicht nachweisen, obwohl Serratula quinquefolia M.Bieb. und Serratula radiata M.Bieb. Arctiin bilden (140). Auch Cirsium diacanthum (Labill.) DC. ist frei von Arctiin.(SCHULZ (140) fand das Glykosid in Cirsium canum (L.)All. und Cirsium vulgare (Savi) Ten., nicht aber in Cirsium acaule (L.) Scop.)

Insgesamt sind nunmehr Vertreter von über der Hälfte der zu den beiden Subtribus gerechneten Gattungen (nach Hoffmann (81)) geprüft worden.
In den meisten Fällen (Gattungen Arctium L., Cirsium Mill.em.Scop., Cousinia Cass., Cynara L., Jurinea Cass., Onopordum L., Saussurea DC., Cnicus L., Centaurea L., Serratula L.) ist Arctiin vorhanden, wenn auch nicht stets bei allen untersuchten Vertretern.
Bezüglich des Vorkommens von Arctigenin sei noch eine Bemerkung angefügt. Bisher wurde das Aglykon in Arctium lappa, A.minus, A. tomentosum, Onopordum acaule und O. acanthium nachgewiesen (140). Wir fanden die Verbindung neu in Saussurea candicans und erstmalig in einer zu den Cantaureinae gehörenden Art: Centaurea maculosa subsp. rhenana. Es ist jedoch - worauf SCHULZ bereits hinwies - nicht ganz sicher, ob die Verbindung auch genuin in der Pflanze vorkommt. Arctigenin wurde bisher stets neben Arctiin gefunden und tritt darüber hinaus jeweils in geringerer Menge als das begleitende Glykosid auf.

Verschiedene Pflanzenteile (außer Früchte)

Um Aufschluß über die morphologische Verteilung von Arctiin zu gewinnen, wurden insgesamt 17 Arten (13 Carduinae, 4 Centaureinae) überprüft.
Wir untersuchten die Blätter aller dieser Pflanzen, daneben die Sproßachsen von 8 Arten. Von 3 Arten wurden auch

die unterirdischen Teile getestet.
Unter diesen Arten fanden sich solche, denen die Verbindung in den Früchten fehlt (Carduus personata, Cirsium acaule, Cirsium diacanthum) und andere, deren Früchte Arctiin enthalten (Cirsium canum, Cirsium vulgare, Cynara cardunculus).
Vertreter der Gattung Cirsium schienen uns besonders geeignet für eine solche Prüfung, da hier Arten mit und solche ohne Arctiin in den Früchten bekannt waren.

Die Ergebnisse waren in allen Fällen negativ. Arctiin kommt, wenn wir unsere Resultate verallgemeinem dürfen, in vegetativen Teilen in nachweisbaren Mengen nicht vor.

b) Subtribus Echinopinae und Carlininae

Von diesen Taxa wurden die Früchte von 22 Arten, die 5 Gattungen angehören (darunter 12 Arten der Gattung Echinops L.) geprüft. Damit wurde die Hälfte der Genera (nach HOFFMANN (81)), die zu den beiden Subtribus gehören, in die Untersuchung einbezogen. Arctiin konnte in keinem Falle gefunden werden. Offensichtlich fehlt die Verbindung und ihr Aglykon in diesen beiden Subtribus der Cardueae (Cynareae).

2. Die Verbreitung von Arctiin in den übrigen Tribus der Compositae

Es wurden die Früchte von Vertretern aus allen übrigen 12 Tribus geprüft (Arten von 67 Gattungen, die 32 Subtribus angehören).
Arctiin und Arctigenin ließen sich nirgends nachweisen.

Im folgenden sind die Tribus und Subtribus (einschließlich Cardueae) nach WAGENITZ in ENGLERS's Syllabus (34) genannt, von denen wir Vertreter untersuchten. Um die Übersicht zu erleichtern, sind jene Subtribus, die nicht bearbeitet wurden, in Klammern aufgeführt.

Vernonieae	Vernoniinae, (Elephantopodinae)
Eupatorieae	Eupatoriinae, Kuhniinae (Piquerinae, Adenostemmatinae)
Astereae	Solidagininae, Bellidinae, Asterinae, Conyzinae, (Grangeinae, Baccharidinae)
Inuleae	Filagininae, Gnaphaliinae, Inulinae, Buphthalminae, (Tarchonanthinae, Plucheinae, Angianthinae, Relhaninae, Athrixinae)

Heliantheae	Coreopsidinae, Helianthinae, Melampodiinae, Ambrosiinae, Zinniinae, Galinsoginae, Madiinae, (Fitchiinae, Petrobiinae, Lagascinae, Milleriinae)
Helenieae	Heleniinae, Tagetinae, (Jaumeinae, Riddelliinae)
Anthemideae	"Anthemidinae", "Chrysantheminae" (künstliche Gruppen)
Senecioneae	Senecioninae, (Liabinae, Othonninae)
Calenduleae	
Arctoteae	Arctotinae, Gorteriinae, (Gundeliinae)
Cardueae	Carduinae, Centaureinae, Carlininae, Echinopinae
Mutisieae	Mutisiinae, (Gochnatiinae, Nassauviinae)
Cichorieae	Scolyminae, Cichoriinae, Scorzonerinae, Leontodontinae, Crepidinae, (Microseridinae, Stephanomeriinae, Dendroseridinae)

3. Tabellarische Zusammenstellung der auf Arctiin geprüften Arten

(Tribus und Subtribus nach WAGENITZ in ENGLER's Syllabus 2.Bd., p. 486 ff. (34)) (Angaben aus der Literatur sind eingeschlossen und durch entsprechende Ziffern kenntlich gemacht).

\- = Arctiin nicht nachweisbar

\+ = Arctiin nachgewiesen

Auf Arctiin geprüfte Früchte	Arctiin
Tribus Vernonieae	
Subtribus Vernoniinae	
Ethulia conyzoides L.	-
Stokesia laevis (Hill) Greene	-
Vernonia noveboracensis (L.) Michx.	-
Tribus Eupatorieae	
Subtribus Eupatoriinae	
Ageratum houstonianum Mill.	-
Eupatorium aromaticum L.	-
Subtribus Kuhniinae	
Liatris spicata (L.) Willd.	-

	Arctiin
Tribus Astereae	
Subtribus Solidagininae	
Grindelia squarrosa (Pursh) Dun.	-
Solidago virgaurea L.	-
Subtribus Bellidinae	
Bellis perennis L.	-
Subtribus Asterinae	
Aster alpinus L.	-
Callistephus chinensis Nees	-
Subtribus Conyzinae	
Conyza bonariensis (L.)Cronq.	-
Tribus Inuleae	
Subtribus Filagininae	-
Filago germanica L.	-
Subtribus Gnaphaliinae	
Ammobium alatum R.Br.	-
Gnaphalium silvaticum L.	-
Helichrysum bracteatum Willd. gelbe Sorte	-
Subtribus Inulinae	
Pulicaria dysenterica (L.) Gaertn.	-
Subtribus Buphthalminae	
Buphthalmum salicifolium L.	-

	Arctiin
Tribus Heliantheae	
Subtribus Coreopsidinae	
Bidens tripartitus L.	-
Cosmos bipinnatus Cav.	-
Guizotia abyssinica (L.fil.)Cass.	-
Subtribus Helianthinae	
Rudbeckia amplexicaulis Vahl.	-
Spilanthes oleracea Jacq.	-
Verbesina helianthoides Michx.	-
Subtribus Melampodiinae	
Melampodium perfoliatum H.B.K.	-
Subtribus Ambrosiinae	
Ambrosia artemisiifolia L.	-
Subtribus Zinniinae	
Heliopsis scabra Dun.	-
Zinnia elegans Jacq.	-
Subtribus Galinsoginae	
Galinsoga ciliata (Raf.)Blake	-
Subtribus Madiinae	
Madia elegans D.Don.	-
Tribus Helenieae	
Subtribus Heleniinae	
Baeria maritima Gray	-
Flaveria trinervia (Spr.)C.Mohr	-
Lasthenia glabrata Lindl.	-

	Arctiin
Subtribus Tagetinae	
Tagetes patula L.	-
Tribus Anthemideae	
Subtribus "Anthemidinae"	
Achillea ptarmica L.	-
Anacyclus pyrethrum (L.)DC.	-
Anthemis nobilis L.	-
Ursinia anthemoides (L.)Benth.et Hook.	-
Subtribus "Chrysantheminae"	
Artemisia absinthium L.	-
Chrysanthemum leucanthemum L.	-
Matricaria chamomilla L.	-
Tribus Senecioneae	
Subtribus Senecioninae	
Adenostyles glabra (Mill.)DC.	-
Arnica chamissonis Less.	-
Erechthites hieraciifolia (L.) Raf.	-
Ligularia hodgsoni Hook.fil.	-
Senecio nemorensis L.subsp. fuchsii (Gmel.)Dur.	-
Tribus Calenduleae	
Calendula officinalis L.	-

	Arctiin
Calendula stellata Cav.	-
Dimorphotheca pluvialis (L.) Moench	-
Tribus Arctoteae	
Subtribus Arctotinae	
Arctotis stoechadifolia Berg.	-
Subtribus Gorteriinae	
Gazania rigens (L.)R.Br.	-
Tribus Cardueae (Cynareae)	
Subtribus Echinopinae	
Echinops banaticus Rochel	-
Echinops cornigerus DC.	-
Echinops dahuricus Fisch.	-
Echinops exaltatus Schrad.	-
Echinops gmelinii Turcz.	-
Echinops horridus Desf.	-
Echinops niveus Wall.ex DC.	-
Echinops platylepis Trautv.	-
Echinops pungens Trautv.	-
Echinops sphaerocephalus L.	-
Echinops spinosus L.subsp.bovei (Boiss.) Murb.var.font-queri (Pau) Maire	-
Echinops strigosus L.	-

	Arctiin
Subtribus Carlininae	
Atractylis gummifera L.	-
Carlina acanthifolia All.	-
Carlina acaulis L.	-
Carlina onopordifolia Bess.	-
Carlina stricta (Rouy)Fritsch	-
Carlina xeranthemoides L.fil.	-
Chardinia orientalis (L.)O.Ktze.	-
Xeranthemum annuum L.	-
Xeranthemum cylindraceum Sibth.et Sm.	-
Xeranthemum inapertum (L.)Willd.	-
Subtribus Carduinae	
Arctium lappa L.	+ (103, 140, 141)
Arctium minus (Hill)Bernh.	+ (103, 140)
Arctium tomentosum Mill.	+ (103, 140)
Carduus cernuus (L.)Bertol.	- (140)
Carduus nutans L.	- (140)
Carduus personata (L.)Jacq.	- (140)
Cirsium acaule (L.)Scop.	- (140)
Cirsium canum (L.) All.	+ (140)
Cirsium diacanthum (Labill.)DC.	-
Cirsium vulgare (Savi)Ten.	+ (140)
Cousinia hystrix C.A.Mey.	+ (140)

	Arctiin
Cynara cardunculus L.s.l.	+
Jurinea alata (Desf.)Cass.	+ (140)
Onopordum acanthium L.	+ (140)
Onopordum acaule L.	+ (140)
Onopordum illyricum L.	+
Saussurea candicans C.B.Cl.	+
Silybum marianum (L.)Gaertn.	- (140)
Silybum eburneum Coss.et Dur.	- (140)
Subtribus Centaureinae	
Carthamus tinctorius L.	- (140)
Centaurea bella Trautv.	+ (140)
Centaurea calcitrapa L.	+ (140)
Centaurea cyanus L.	+ (140)
Centaurea cynaroides (Less.)O. Hoffm.	+ (140)
Centaurea dealbata Willd.	+
Centaurea maculosa Lam.subsp. rhenana (Boreau)Gugl.	+
Centaurea ruthenica Lam.	+
Centaurea scabiosa L.	+
Cnicus benedictus L.	+ (140)
Serratula coronata L.	-
Serrratula quinquefolia M.Bieb.	+ (140)
Serratula radiata M.Bieb.	+ (140)

	Arctiin
Tribus Mutisieae	
Subtribus Mutisiinae	
Gerbera nivea (DC.)Sch.Bip.	-
Mutisia speciosa Ait.	-
Subtribus Nassauviinae	
Moscharia pinnatifida R.et P.	-
Perezia multiflora Less.	-
Tribus Cichorieae	
Subtribus Scolyminae	
Scolymus hispanicus L.	-
Subtribus Cichoriinae	
Cichorium intybus L.	-
Tolpis barbata (L.)Gaertn.	-
Subtribus Scorzonerinae	
Scorzonera hispanica L.	-
Tragopogon pratensis L.	-
Subtribus Leontodontinae	
Hypochoeris aetnensis Benth.et Hook.	-
Picris echioides L.	-
Subtribus Crepidinae	
Crepis biennis L.	-
Hieracium umbellatum L.	-
Lapsana communis L.	-
Reichardia tingitana (L.) Roth	-
Sonchus paluster L.	-

	Arctiin
Taraxacum officinale Web.	-

Verschiedene auf Arctiin geprüfte Pflanzenteile

(B = Blätter, S = Stengel, Bl = Blüten,
W = unterirdische Teile)

Tribus Cardueae (Cynareae)

Subtribus Carduinae

Arctium lappa L. (B,S,W)	- (140)
Carduus personata (L.)Jacq. (B,S,W)	-
Cirsium acaule (L.)Scop.(B,W)	-
Cirsium arvense (L.)Scop. (B,S)	-
Cirsium bulbosum DC. (B)	-
Cirsium canum (L.)All.(B)	-
Cirsium diacanthum (Labill.)DC.(B)	-
Cirsium erisithales (Jacq.) Scop. (B,S)	-
Cirsium eriophorum (L.)Scop.(B)	-
Cirsium heterophyllum (L.)Hill (B)	-
Cirsium oleraceum (L.)Scop. (B)	-
Cirsium palustre (L.)Scop.(B,S)	-
Cirsium vulgare (Savi)Ten.(B)	-
Cynara cardunculus L.s.l. (B,W)	-

Subtribus Centaureinae

Centaurea nigrescens Willd. (B,S)	-

	Arctiin
Centaurea scabiosa L. (B,S)	-
Centaurea triumfetti All. (B, S)	-
Cnicus benedictus L. (B,S,Bl)	- (140)
Serratula tinctoria L. (B, S)	-

VI. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Material

Früchte

Die verarbeiteten Früchte stammen zum größten Teil aus der systematischen Abteilung des Botanischen Gartens Berlin-Dahlem.

Die Blütenköpfchen wurden zur Reifezeit zum größten Teil von uns selbst geerntet (Herbst 1961, 1962, 1963) und an der Luft getrocknet. In einigen Fällen fand eine nachträgliche Reifung statt.
Wir isolierten die reifen Früchte auf mechanischem Wege von den übrigen Teilen. Die Säuberung erfolgte mit Hilfe von Sieben verschiedener Maschenweite sowie mittels einer Schale durch Ausblasen.
Jeweils eine Pflanze wurde beim Abernten der Blütenköpfchen als Belegexemplar herbarisiert. In Zweifelsfällen wurde noch einmal eine genaue Bestimmung durchgeführt. In mehreren Fällen ließen wir Früchte, die nur im bereits geernteten Zustand zur Verfügung standen und uns vom Botanischen Garten Berlin-Dahlem überlassen worden waren, aussäen, um Belegmaterial zu erhalten.

Von verschiedenen Arten ließen wir uns Früchte aus anderen europäischen Gärten zusenden.

Die folgende Tabelle führt den Herkunftsort dieses Materials auf.

Atractylis gummifera L. (Sacavém)

Carlina acanthifolia All. (Halle)

Carlina onopordifolia Bess. (Halle)

Carlina stricta (Rouy) Fritsch (C.longifolia Rchb.) (Halle)

Carlina xeranthemoides L.fil. (Teneriffa)

Chardinia orientalis (L.) Ktze. (Upsala)

Echinops banaticus Rochel (Lyon)

Echinops cornigerus DC. (Lyon)

Echinops exaltatus Schrad. (E.commutatus Juratzka) (Lyon, Århus)

Echinops gmelinii Turcz. (Lyon)

Echinops horridus Desf. (Dijon)

Echinops niveus Wall. ex DC. (Stockholm)
Echinops platylepis Trautv. (Stockholm)
Echinops pungens Trautv. (E.persicus Stev. ex Fisch.) (Vacratot)

Echinops spinosus L. subsp.bovei (Boiss.) Murb. var.font-queri (Pau) Maire (Dijon)

Echinops strigosus L. (Vacratot)

Gazania rigens (L.) R.Br. (Duisburg)

Gerbera nivea (DC.) Sch.Bip. (Gießen)

Mutisia speciosa Ait. (Marburg)

Stokesia laevis (Hill) Greene (Marburg)

Vernonia noveboracensis (L.) Mchx. (Besançon)

Wir verglichen die Früchte mit Abbildungen und Beschreibungen aus der Literatur bzw. mit gesichertem Material aus dem Botanischen Garten Berlin-Dahlem, um die Einordnung in Subtribus bzw. Gattungen sicherzustellen.
Von den untersuchten Früchten wurde darüber hinaus Belegmaterial aufbewahrt.

Verschiedene Pflanzenteile (außer Früchte)

Das Material (Blätter, Sproßachsen, Wurzeln) wurde zum Teil in der systematischen Abteilung des Botanischen Gartens Berlin-Dahlem gesammelt (Juli-August 1961 bzw. 1963). Einiges stammt von wildwachsenden Pflanzen aus Berlin (Juli 1961). Mehrere Objekte wurden (im Mai 1961) im Tessin (Schweiz) gesammelt. Belegexemplare wurden herbarisiert.

Carduus personata (L.) Jacq.	Bot.Garten.Bln-Dahlem
Centaurea nigrescens Willd.	Tessin
Centaurea scabiosa L.	Tessin
Centaurea triumfetti All.	Tessin
Cirsium acaule (L.)Scop.	Bot.Garten.Bln-Dahlem
Cirsium arvense (L.) Scop.	Berlin(Grunewald);Tessin
Cirsium bulbosum DC.	Bot.Garten.B.-Dahlem
Cirsium canum (L.) All.	Bot.Garten.B.-Dahlem
Cirsium diacanthum (Labill.)DC.	Bot.Garten.B.-Dahlem
Cirsium erisithales (Jacq.)Scop.	Tessin
Cirsium eriophorum (L.) Scop.	Bot.Garten.B.-Dahlem;Tessin

Cirsium heterophyllum (L.)Hill	Bot.Garten. Bln-Dahlem
Cirsium oleraceum (L.) Scop.	Bot.Garten. Bln-Dahlem
Cirsium palustre (L.) Scop.	Berlin (Grunewald)
Cirsium vulgare (Savi) Ten.	Bot.Garten.Bln-Dahlem
Cynara cardunculus L.s.l.	Bot.Garten.Bln-Dahlem
Serratula tinctoria L.	Bot.Garten,Bln-Dahlem

2. Extraktion

Früchte

Ca. 3 g der zu untersuchenden Früchte wurden mit einer Handmühle pulverisiert.
Die Extraktion erfolgte im Soxhlet-Apparat. Die Extraktionsdauer betrug für die einzelnen Schritte jeweils 3-4 Stunden. Zunächst entfetteten wir das Material mit Petroläther. Der Petrolätherextrakt wurde verworfen. Nach Trocknen des Extraktionsrückstandes wurde mit Äther ausgezogen. Den Ätherextrakt engten wir mit Hilfe eines Vakuum-Rotations-Verdampfers auf 8 ml ein. Nach abermaligem Trocknen des Materials wurde mit Chloroform extrahiert und der Chloroformextrakt gleichfalls auf 8 ml eingeengt.

Arctigenin geht dabei in den Ätherextrakt, während Arctiin in der Chloroformfraktion zu finden ist.

Verschiedene Pflanzenteile (außer Früchte)

Bei Blättern und Stengeln wurde von einer Menge von 5 g ausgegangen. Nach Zerkleinern der zu untersuchenden Teile entfetteten wir mit Petroläther und zogen anschließend mit Methanol aus. Die Extraktionsdauer betrug gleichfalls jeweils 3-4 Stunden.
Unterirdische Pflanzenteile wurden wie Früchte behandelt (5 g in Handmühle pulverisiert, anschließend mit Petroläther, Äther, Chloroform extrahiert).

3. Papierchromatographie

Die weitere Aufarbeitung erfolgte mit Hilfe der Papierchromatographie.
Es wurde das Papier 2043 bM von Schleicher & Schüll benutzt.
Die ein- und zweidimensionalen Chromatogramme wurden in völlig aus Glas bestehenden Entwicklungskammern angefertigt. Es wurde nach der aufsteigenden Methode auf 20 x 20 cm großen Papieren, die zylinderförmig geformt wurden, chromatographiert.
Bei eindimensionalen Chromatogrammen trugen wir in einem Abstand von 2 cm vom unteren Rand des Papiers jeweils 5 Flecken im gegenseitigen Abstand von 3,5 cm auf.
Für die zweidemensionale Chromatographie eignete sich ebenfalls Papier von 20 x 20 cm. Der Startpunkt lag 2,5 x 2,5 cm von einer Ecke des Papiers entfernt. Nach dem

Entwickeln in der ersten Dimension wurde das Papier bei Zimmertemperatur getrocknet. Das um 90° gedrehte Papier wurde dann in einem anderen Laufmittel in der zweiten Dimension entwickelt.

Auf die Startpunkte wurden jeweils 0,05 ml des Äther- und Chloroform- bzw. des Methanolextraktes aufgetragen.

Als Laufmittel dienten (1) EW (Eisessig-Wasser 15 : 85, v/v), (2) BEW (n-Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5, v/v/v; Oberphase).

Nach Trocknen der Chromatogramme mit Hilfe eines Ventilators wurden die bei Tageslicht und im UV-Licht sichtbaren Flecken markiert.

Arctiin und Arctigenin können unbehandelt nur vor der Purinlampe als dunkle Flecken infolge Fluoreszenzlöschung erkannt werden.

Benutzte UV-Lampen:

1. Klein-UV-Analysenlampe PULA (Purinlampe) (Emissionsmaximum 260 mμ).
2. Koffer-Analysenlampe Modell S 81 Hanau (Emissionsmaximum 366 mμ)

R_f - Werte	Arctiin	Arctigenin
BEW	0,62	0,86
EW	0,84	0,70

Tab. R_f-Werte von Arctiin und Arctigenin in den verwendeten Laufmittelsystemen (Papierchromatographie)

Zur ersten orientierenden Untersuchung wurde stets mit beiden Laufmitteln (1) und (2) sowohl eindimensional als auch zweidimensional entwickelt. Bei zweidimensionaler Chromatographie wurde in erster Laufrichtung mit (1), in zweiter Laufrichtung mit (2) entwickelt. In manchen Fällen wurden zusätzlich zweidimensionale Chromatogramme angefertigt, bei denen wir die umgekehrte Reihenfolge anwandten (1.Laufrichtung (2), 2.Laufrichtung (1)).

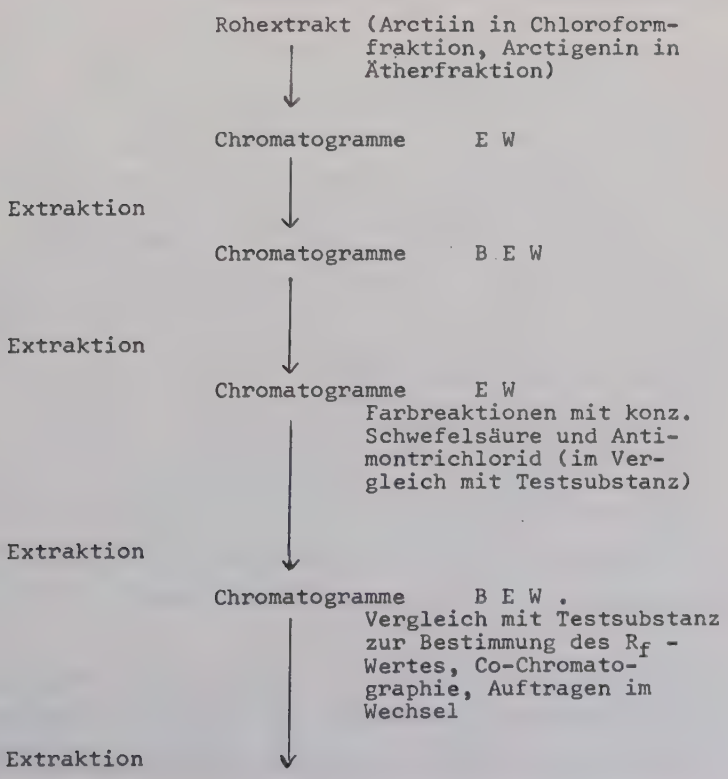
Das Auftreten von entsprechenden Flecken im kurzwelligen UV sowie Rotfärbung bei Behandlung der Chromatogramme mit konz.Schwefelsäure bzw. mit Antimontrichlorid (s.u.) wiesen auf die Möglichkeit hin, daß Arctiin (Arctigenin) vorliegt.

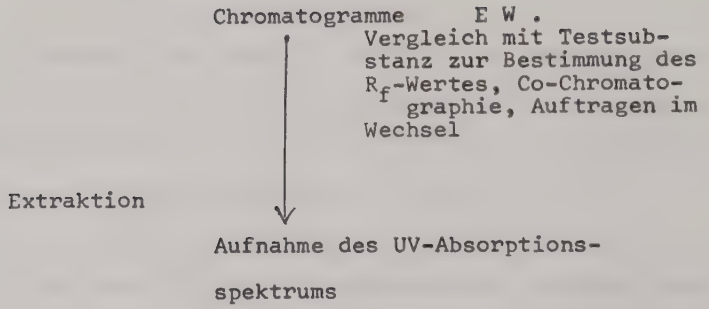
Bei Verdacht auf Arctiin (Arctigenin) wurde der Prüfungsgang fortgesetzt, auch dann, wenn nur einer der genannten drei Hinweise auf nur einem der verschiedenen Vorprüfungs-Chromatogramme gegeben war.

Wir stellten neue Vorprüfungs-Chromatogramme her (Laufmittel (1)), schnitten die den Flecken entsprechenden Partien der Chromatogramme aus und extrahierten auf dem Wasserbad 30 Minuten lang mit wenig Methanol. Die Lösung wurde noch stark eingeengt und vollständig auf die Startpunkte weiterer Chromatogramme gebracht.

Um ein mehrmaliges Auftragen mit folgender Extraktion zu ermöglichen, war es notwendig, zunächst jeweils

von mehreren Chromatogrammen mit insgesamt 20 Startpunkten (0,05 ml Rohextrakt pro Startpunkt) auszugehen. Bei der weiteren Verarbeitung treten stets Substanzverluste auf. Es wurde nun noch mehrmals mit den beiden Laufmitteln im Wechsel (eindimensional) chromatographiert und extrahiert, bis die Substanz genügend gereinigt war, um R_f-Werte bestimmen, eindeutige Farbreaktionen durchführen und das UV-Absorptionsspektrum aufnehmen zu können (s.Schema).





Farbreaktionen

1. Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Papierchromatogramme wurden auf einer Glasplatte liegend mit konzentrierter Schwefelsäure überschichtet. Bei Vorhandensein von Arctiin bzw. Arctigenin ist eine klar umgrenzte Rotviolettfärbung der entsprechenden Flecken zu erkennen. Während der Beobachtungszeit tritt keine Braunfärbung des Papiers ein, sofern auf Wasserfreiheit geachtet wird. Neben der Farbtönung sind auch Zeitpunkt, Art und Dauer des Auftretens (allmähliche Entstehung der Färbung und immer stärkere Zunahme der Farbtiefe, dann allmähliches Verblassen) charakteristisch. Die Farbreaktion wurde stets parallel an gleichartig behandeltem authentischen Arctiin (Arctigenin) überprüft.

2. Behandlung mit Antimontrichlorid. Die Chromatogramme wurden mit einer gesättigten Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform besprüht und anschließend im

Trockenschrank 10 Minuten lang bei 90° erhitzt.
Artiin und Arctigenin weisen sich durch eine Rotviolettfärbung der entsprechenden Flecken aus. Unter gleichen Bedingungen wurde stets ein Vergleichstest mit authentischem Arctiin (Arctigenin) durchgeführt.

4. UV-Absorptionsspektrum

Die Messung der UV-Absorption erfolgte mit dem Spektralphotometer PMQ II der Fa. Zeiss, Schichtdicke 1 cm, Lösungsmittel Methanol.
Um das UV-Absorptionsspektrum aufnehmen zu können, wurden die Flecken aus den zuletzt entwickelten Chromatogrammen erneut extrahiert. Als Vergleichslösung diente ein nach der gleichen Methode angefertigter Extrakt aus substanzfreiem Papier der gleichen Chromatogramme.
Es wurde im Bereich von 210 mμ bis 290 mμ gemessen.
Maxima bei Arctiin (Arctigenin): 230 mμ , 280 mμ (Literaturwert, sowie von uns mit authentischem Arctiin bzw. Arctigenin, das der gleichen chromatographischen Behandlung unterworfen worden war, gemessen).
Das in den Früchten nachgewiesene Arctiin (Arctigenin) zeigte die folgenden Maxima:

Cynara cardunculus	Arctiin	229 mμ 280 mμ
Saussurea candicans	Arctiin	228 mμ 278 mμ

	Arctigenin	230 mμ 281 mμ
Centaurea maculosa ssp. rhenana	Arctiin	223 mμ 281 mμ
	Arctigenin	232 mμ 278 mμ
Centaurea ruthenica	Arctiin	228 mμ 279 mμ
Centaurea dealbata	Arctiin	229 mμ 279 mμ
Onopordum illyricum	Arctiin	228 mμ 279 mμ
Onopordum acanthium	Arctiin	232 mμ 279 mμ

VII. DISKUSSION

Die vorliegenden Ergebnisse unserer vergleichenden Untersuchungen zeigen, daß das Lignanglykosid Arctiin bzw. sein Aglykon Arctigenin in der Familie der Compositae nicht allgemein verbreitet ist.
Man darf - in Anbetracht der Größe der Familie allerdings unter Vorbehalt - feststellen, daß sich die Verbindung auf die Tribus Cardueae (Cynareae) beschränkt. Innerhalb der Tribus Cardueae (Cynareae) findet sich Arctiin nur bei den Subtribus Carduinae und Centaureinae, während die geprüften Vertreter sowohl der Echinopinae als auch der Carlininae frei davon sind.
Es liegt hier also der Fall einer begrenzten Verbreitung eines chemischen Merkmals vor. Eine Verbindung mit solchem Verbreitungsmodus kann von taxonomischem Interesse sein.
Es taucht die Frage auf, wie sich unsere Ergebnisse in die Vorstellungen einfügen, die von den Vertretern der Systematischen Botanik über die Gliederung der Cardueae (Cynareae) entwickelt wurden.
Von dem Arctiin-Merkmal her gesehen, bestehen engere Beziehungen zwischen den Carduinae und Centaureinae als zwischen ihnen und den Echinopinae bzw. Carlininae.

HOFFMANN (81) rechnet alle genannten Subtribus zu den Cardueae (Cynareae), wobei er diese Reihenfolge vorsieht:

1. Echinopinae (Echinopsidinae), 2. Carlininae, 3. Carduinae, 4. Centaureinae.
Die enge Verwandtschaft zwischen Carduinae und Centaureinae drückt sich hier in ihrer Anordnung als dritte und vierte Subtribus aus. Allerdings wird in dem System keine stärkere Zäsur zwischen diesen und den ersten beiden Taxa vorgenommen. Die Verteilung von Arctiin steht nicht im Widerspruch zu dieser Auffassung.
Andere Botaniker neigen dazu, die Tribus Cardueae (Cynareae) enger zu fassen.
In der Flora SSSR (136) werden Carlininae, Carduinae und Centaureinae als zu der Tribus gehörend angesehen. Die Echinopinae (Echinopsidinae) sind herausgenommen und bilden eine eigene Tribus.
Auch WAGENITZ in ENGLERS's Syllabus Bd.2 (34) (p. 485) betont, daß die Echinopinae vielleicht nicht in die Tribus Cardueae (Cynareae) einbezogen werden sollten.

Ausführlich beschäftigt sich PODDUBNAJA-ARNOLDI (127) im Zusammenhang mit embryologischen Untersuchungen mit diesen Problemen: "Die größte embryologische Ähnlichkeit ist zwischen den Untergruppen Carduinae und Centaureinae gefunden worden, was mit einer Reihe Ähnlichkeiten in anderen Merkmalen nahe Verwandtschaftsbeziehungen zwischen diesen beiden Gruppen zu beweisen scheint. ... Die Untergruppen Carlininae und Echinopsidinae sind nicht nur von den Gruppen Carduinae und Centaureinae, sondern auch voneinander stark abweichend. ... Die Stel-

lung der Untergruppe Echinopsidinae, vielleicht auch der Untergruppe Carlininae, in der Gruppe Cynareae muß als unnatürlich erklärt werden, da diese Gruppen nach vielen embryologischen sowie nach äußeren morphologischen und anatomischen Merkmalen von den übrigen Cynareen recht scharf geschieden erscheinen." (p. 233). PODDUBNAJA-ARNOLDI bemerkt, daß über die Carlininae keine sicheren Aussagen gemacht werden können und fährt fort: "Als echte Cynareen ("Cynarées vraies") sind, meiner Meinung nach, nur die Untergruppen Carduinae und Centaureinae zu erklären" (p. 233).

Erwähnt sei ferner, daß LEONHARDT (102) die Carlininae aus der Tribus entfernen möchte, während er die Echinopinae (Echinopsidinae) entweder als letzte Subtribus der Cardueae (Cynareae) oder als eigene Tribus aufgefaßt wissen will.

Carduinae und Centaureinae werden von allen Autoren übereinstimmend als echte Cardueae (Cynareae) angesehen. Über ihre enge Verwandtschaft besteht kein Zweifel. Dem entspricht das Vorkommen von Arctiin allein in diesen beiden Subtribus.

Es ist natürlich nicht möglich, auf Grund des Arctiin-Merkmals eine Entscheidung in der Frage der Zugehörigkeit von Echinopinae und Carlininae zu treffen. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß sich unsere Ergebnisse einer solchen engeren Fassung der Cardueae

(Cynareae), wie sie PODDUBNAJA-ARNOLDI (127) in Erwägung zieht, besonders gut einfügen und sie auch von einem chemischen Merkmal her unterstützen. Bemerkenswert erscheint, daß auch die Verteilung der Polyine in die gleiche Richtung weist. KÖHN (98) fand sowohl bei Carduinae als auch bei Centaureinae einen bestimmten Kohlenwasserstoff (En-tetrain-en) sowie bei manchen Carduinae einen weiteren Kohlenwasserstoff (Pentain-en), ein Dehydrierungsprodukt des ersteren.
Bei den geprüften Echinopinae und Carlininae waren andere Verbindungen anzutreffen.

Eine Regelmäßigkeit hinsichtlich der Verbreitung von Arctiin innerhalb der Carduinae und Centaureinae ist nicht zu erkennen. Wir finden von Arctiin freie Arten und Gattungen neben solchen, die die Verbindung enthalten.
Offensichtlich ist Arctiin hier an verschiedenen Stellen parallel auf dem gleichen Wege und aus denselben Vorstufen entstanden. (Vielleicht enthalten die von Arctiin freien Arten andere Lignane, die wir mit unseren Tests nicht erfassen konnten. Auch an eine Rückbildung der Fähigkeit zur Arctiin-Synthese ist zu denken.)
Man kann diese Art der Verbreitung eines Stoffes mit den sogenannten Homoiologien der Morphologen vergleichen. "Es sind morphologisch gleichwertige Parallel-

entwicklungen in getrennten, aber miteinander verwandten Gruppen. Für die Systematik können sie erschwerend wirken, wenn man sie für echte Homologien hält, aber doch auch hilfreich als Hinweise auf eine relative Verwandtschaft ..." (WAGENITZ) (154) (p. 96).
Besonders viele chemische Merkmale sind durch eine solche Verbreitung ausgezeichnet. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß häufig nur eine geringe Zahl von Mutationen notwendig ist, um aus Vorstufen, die allen Vertretern eines Taxons gemeinsam sind, eine bestimmte Verbindung entstehen zu lassen.

D Z U S A M M E N F A S S U N G

1. Es wurden die bisherigen Kenntnisse über das Vorkommen von Lignanen zusammengestellt und so weit möglich vom vergleichend-phytochemischen Standpunkt diskutiert.

2. Das Lignanglykosid Arctiin wurde in den Früchten zweier Gattungen neu nachgewiesen (Cynara L., Saussurea DC.). Als Arctiin-führend erkannten wir die Früchte folgender Arten:
Cynara cardunculus L.s.l., Saussurea candicans C.B.Cl., Onopordum illyricum L., Centaurea dealbata Willd., Centaurea maculosa Lam. subsp.rhenana (Boreau) Gugl., Centaurea ruthenica Lam., Centaurea scabiosa L.
Die Ergebnisse bestätigen unsere Kenntnisse von einer weiten Verbreitung der Verbindung in den zu den Cardueae (Cynareae) gehörenden Subtribus Carduinae und Centaureinae.

3. Die Früchte von 22 Arten aus 5 Gattungen der Subtribus Echinopinae und Carlininae, die beide zu der Tribus Cardueae (Cynareae) gerechnet werden können, wurden geprüft.
Außerdem untersuchten wir Vertreter von 67 Gattungen der übrigen 12 Tribus der Compositae (Früchte).
Arctiin ließ sich nicht nachweisen.

4. Von 17 Arten der Carduinae und Centaureinae prüften wir vegetative Pflanzenteile. Arctiin konnte nicht gefunden werden.

5. Die Beschränkung des Vorkommens von Arctiin auf die Subtribus Carduinae und Centaureinae wurde - unter Berücksichtigung der Vorstellungen verschiedener Systematiker - diskutiert.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. ADRIANI, W. — Ztschr.Unters.Lebensmittel 56, 187, (1928); Chem.Zbl. 1o12 (1929,I)

2. ARYA, V.P. H. ERDTMAN, M. KROLIKOWSKA und T. NORIN — Acta Chem.Scand. 16, 518, (1962)

3. AULIN-ERDTMAN, G. u. H. ERDTMAN — Svensk Papperstidn. 47, 22, (1944); Chem.Abstr. 38, 5821, (1944)

4. BAMBERGER, M. — Monatsh.f.Chem. 15, 505, (1894)

5. BAMBERGER, M. u. A. LANDSIEDL — Monatsh.f.Chem. 18, 481, (1897)

6. BENTHAM, G. — J.Linn.Soc.Bot. 13, 335, (1873)

7. BERTRAM, S.H., J.P.K.VAN DER STEUR u. H.I.WATERMANN — Biochem.Z. 197, 1, (1928)

8. BIRCH, A.J. u. F. LIONS — J.Proc.Roy.Soc.New South Wales 71, 391, (1938); Chem.Zbl. 141, (1939,I)

9. BÖESEKEN, J., W.D. COHEN u. C.J.KIP — Recu.des travaux chim.des Pays-Bas 55, 815, (1936)

10. BOTHIN, C.W. u. P.C. DUISBERG — N.Mex.Coll.Agr.Mech.Arts, Agr.Expt.Sta., Bull.No. 349, 18, (1949); Chem.Abstr. 43, 9174 (1949)

11. BRAUNS, F.E. — J.Org.Chem. 10, 216, (1945)

12. BREDENBERG, J.B.u. J. RUNEBERG — Acta Chem.Scand. 15, 455, (1961)

13. BRIGGS, L.H., R.C. CAMBIE u. J.L. HOARE — Tetrahedron Letters 4, 14, (1959)

14. BRIGGS, L.H. et al. — Tetrahedron 6, 143, 145, (1959); 7, 262, (1959)

15. BRIGGS, L.H. und A.G. FRIEBERG — J.Chem.Soc.Lond. 271, (1937)

16. BRIGGS, L.H. u. D.A. PEAK — J.Chem.Soc.Lond. 724,(1936)

17. CAPITAINE, H. u. E. SOUBEIRAN — Liebigs Ann. 31, 190, (1839)

18. CARNMALM, B. — Acta Chem.Scand. 10, 134, (1956)

19. CARNMALM, B., H. ERDTMAN u. Z. PELCHOWICZ — Acta Chem.Scand. 9, 1111, (1955)

20. CHAKRAVARTI, S.C. u. D.P. CHAKRABORTY — J.Am.Pharm.Ass. 43, 614, (1954); Chem.Abstr. 49, 569, (1955)

21. CHATTERJEE, R. — Econ.Bot. 6, 342, (1952); Chem.Abstr. 47, 705, (1953)

22. CHATTERJEE, R. u. S.C. CHAKRAVARTI — J.Am.Pharm.Ass. 41, 415, (1952); Chem.Abstr. 47, 8711, (1953)

23. CHATTERJEE, R. u. D.K. DATTA — Indian J.Physiol. 4, 7, (1950)

24. CHOU, T.Q. u. J.H. CHU — Chin.J.Physiol. 9, 261, (1935); Chem Zbl. 3363, (1936,I)

25. COMBES, G., D. BILLET u. C. MENTZER — Bull.Soc.Chim. 41, 2o14, (1959)

26. CRONQUIST, A. — Amer.Midland Nat. 53, 478, (1955)

27. DAVENPORT, J.B. u. M.D. SUTHERLAND — Austral.J.Chem. 7, 384, (1954); Chem.Abstr. 49, 11579, (1955)

28. DICKEY, E.E. — J.Org.Chem. 23, 179, (1958)

29. DIETERLE, H. u. K. HAUBOLD — Arch.Pharm. 384, (1931)

30. DRYSELIUS, E. u. B. LINDBERG — Acta Chem.Scand. 10, 445, (1956)

31. DUNSTAN, W.R. u. T.A. HENRY — Proc.Chem.Soc. 189, 42, (1897/98); Chem.Zbl. 850, (1898, I)

32. EASTERFIELD, Th.H. u. J. BEE — J.Chem.Soc.Lond. 97, 1028, (1910)

33. ENGLER's Syllabus der Pflanzenfamilien 12.Aufl. I.Bd. von H. MELCHIOR u. E. WERDERMANN, Berlin-Nikolassee 1954

34. ENGLER's Syllabus der Pflanzenfamilien 12.Aufl. II.Bd. von H. MELCHIOR, Berlin-Nikolassee 1964

35. ERDTMAN, H. — Liebigs Ann. 513, 229, (1934)

36. ERDTMAN, H. — Liebigs Ann. 516, 162, (1935)

37. Derselbe — Svensk. Kem.Tidskr. 48, 230, 236, (1936); Chem.Zbl. 896, (1937, I)

38. Derselbe — Svensk. Kem.Tidskr. 48, 250, (1936); Chem.Zbl. 1703, (1937, I)

39. Derselbe — Svensk Papperstidn. 47, 155, (1944); Chem.Abstr. 38, 3465, (1944)

40. Derselbe — Experientia Supplementum II, XIV.Internat.Congress of Pure and Applied Chem., Zürich 1955, 156, Basel und Stuttgart 1955

41. Derselbe — Lignane in K. PAECH u.M.V.TRACEY, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, III.Bd., 428, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955

42. Derselbe — IV. Internat.Kongreß f.Biochemie, Wien, 1958, Vorabdruck Nr. 9

43. Derselbe — Some Aspects of Chemotaxonomy in T. SWAIN Chemical Plant Taxonomy, 89, London u. New York 1963

44. EYKMAN, J.F. — Recu. des travaux chim.des Pays-Bas 5, 127, (1886)

45. FITZGERALD, D.B., J.L. HARTWELL u. J. LEITER — J.Natl. Cancer Research Inst. 18, 83, (1957)

46. FREUDENBERG, K. u. L. KNOF — Chem.Ber. 90, 2857, (1957)

47. FREUDENBERG, K. u. K. WEINGES — Tetrahedron 15, 115, (1961)

48. Dieselben — Tetrahedron Letters 17, 19, (1959)

49. FREUDENBERG, K.	IV. Internat.Kongreß f.Biochemie, Wien 1958, Vorabdruck Nr. 8
50. GARDNER, J.A.F., G.M.BARTON u. H. Maclean	Can.J.Chem. 37, 1703, (1959)
51. GILCHRIST, T., R. HODGES u. A.L.PORTE	J.Chem.Soc.London 1780, (1962)
52. GISVOLD, O.	J.Am.Pharm.Ass. 37, 194, (1948); Chem.Abstr. 42, 7939, (1948)
53. GRESHOFF, M.	(1909); nach W. KARRER, Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe, 462, Basel und Stuttgart 1958
54. HÄNSEL, R. u. D. ZANDER	Arch.Pharm. 294, 699, (1961)
55. HALBERKANN, J.	Arch.Pharm. 254, 246, (1916)
56. HARTWELL, J.L.	J.Am.Chem.Soc. 69, 2918, (1947)
57. HARTWELL, J.L. et al.	J.Am.Chem.Soc. 75, 2138, (1953)
58. HARTWELL, J.L. u. W.E. DETTY	J.Am.Chem.Soc. 70, 2833, (1948)
59. HARTWELL, J.L., J.M. JOHNSON, D.B. FITZGERALD u. M. BELKIN	J.Am.Chem.Soc. 74, 4470, (1952)
60. Dieselben	J.Am.Chem.Soc. 75, 235, (1953)
61. HARTWELL, J.L. u. A.W. SCHRECKER	J.Am.Chem.Soc. 72, 3320, (1950)

62. HARTWELL, J.L. u. A.W. SCHRECKER — J.Am.Chem.Soc. 73, 2909, (1951)

63. Dieselben — J.Am.Chem.Soc. 76, 4034, (1954)

64. HARTWELL, J.L., A.W. SCHRECKER u. G.Y. GREENBERG — J.Am.Chem.Soc. 74, 6285, (1952)

65. HASEGAWA, M. u. T. SHIRATO — J.Jap.For.Soc. 41, 1, (1959); ref. in D.E. HATHWAY, The Lignans in W.E. HILLIS, Wood Extractives, 163, New York u. London 1962

66. HASLAM, E. u. R.D. HAWORTH — J.Chem.Soc.Lond. 827, (1955)

67. HATA, C. — J.Chem.Soc.Jap. 63, 1540, (1942); Chem.Abstr. 41, 2917, (1947)

68. Derselbe — J.Chem.Soc.Jap. 63, 1540, (1942); Chem.Abstr. 47, 10872, (1953)

69. HATHWAY, D.E. — The Lignans in W.E.HILLIS, Wood Extractives, 159, New York u.London, 1962

70. HAWORTH, R.D. — Annu.Rep.Progr.Chem. 33, 266, (1936); Chem.Zbl. 237, (1937, II)

71. HAWORTH, R.D. u. W. KELLY — J.Chem.Soc.Lond. 998, (1936)

72. Dieselben — J.Chem.Soc.Lond. 384, (1937)

73. HAWORTH, R.D. u. TH. RICHARDSON — J.Chem.Soc.Lond. 633, (1935)

74. HAWORTH, R.D. u. G. SHELDRICK — J.Chem.Soc.Lond. 636, (1935)

75. HAWORTH, R.D. u. L. WILSON — J.Chem.Soc.Lond. 71, (1950)

76. HAWORTH, R.D. u. D. WOODCOCK — J.Chem.Soc.Lond. 1054, (1939)

77. HEARON, W.M. u. W.S. MACGREGOR — The naturally occurring Lignans. Chem.Rev. 55, 957, (1955)

78. HEGNAUER, R. — Chemotaxonomie der Pflanzen Bd.I, Basel und Stuttgart 1962

79. HERRMANN, K. — Pharmazie 12, 147, (1957); Chem Zbl. 5953, (1959)

80. HLASIWETZ, H. — Liebigs Ann. 112, 182, (1859); 119, 266, (1861)

81. HOFFMANN, O. — Compositae in A.ENGLER u. K. PRANTL, Die natürlichen Pflanzenfamilien, IV, 5, 87, Leipzig 1894

82. HUANG-MINLON — Ber.Dtsch.Chem.Ges. 70, 951, (1937)

83. HUGHES, G.K. u. E. RITCHIE — Austral.J.Chem. 7, 104, (1954); Chem.Abstr. 49, 3101, (1955)

84. ISHIGURO, T. — J.Pharm.Soc.Jap. 56, 68, (1936); Chem.Zbl. 2926, (1936, II)

85. JARQUE, R.G. u. A.DE IRAZAZABAL NERPELL — An.real soc.espan.fís.y quim. (Madrid) 50B, 779, (1954)

86. JONES, W.A., M. BEROZA u. E.D. BECKER — J.Org.Chem. 27, 3232, (1962)

87. KAKU, T., N. KUTANI u. J. TAKAHASHI — J.Pharm.Soc.Jap. 56, 80, (1936); Chem.Zbl. 2925, (1936, II)

88. KAKU, T. u. H. RI — J.Pharm.Soc.Jap. 57, 184, (1937); Chem.Zbl. 4200, (1937, II)

89. KAKU, T., H. RI u. N. HARA — J.Pharm.Soc.Jap. 59, 248, (1939)

90. KARIYONE, T. et al. — J.Chem.Soc.Jap. 78, 1152, (1958)

91. KARIYONE, T. u. K.ISOI — J.Pharm.Soc.Jap. 74, 1312, (1954); Chem.Abstr. 49, 4804, (1955)

92. KARRER, W. — Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exclusive Alkaloide), Basel u.Stuttgart 1958

93. KAWAMURA, J. — Bull.Imp.For.Experim.Station 31, 45, (1931)

94. KING, F.E. — Chem.a.Ind. 1325, (1953)

95. KING, F.E., L. JURD u. T.J. KING — J.Chem.Soc.Lond. 17, (1952)

96. KOFOD, H. u. C. JÖRGENSEN — Acta Chem.Scand. 8, 1296, (1954)

97. Dieselben — Acta Chem.Scand. 9, 346, (1955)

98. KÖHN, S. — Der Bildungsort der Polyine in höheren Pflanzen und die Verbreitung von Polyinenen im Pflanzenreich, insbesondere bei Compositae. Diss., Berlin 1963

99. KUNIMINE, S. u. S. SUZUKI	J.Pharm.Soc.Jap. 58, 25, (1938); Chem.Zbl. 697, (1938, II)
100. LABAN, E.A.	Tesis quím.Univ.Chile 2, 17, (1950); Chem.Abstr. 47, 7126, (1953)
101. LA FORGE, F.B., H.L.HALLER u. W.N.SULLIVAN	J.Am.Chem.Soc. 64, 187, (1942)
102. LEONHARDT, R.	Österr.Bot.Ztschr. 96, 3/4, 293, (1949)
103. LINDNER, M.W.	Pharm. Zentralhalle 87, 65, (1948)
104. MAIDEN, J.H. u. H.G. SMITH	Chem. Zbl. 611, (1897, I)
105. MAMELI, E.	Gazz.chim.ital. 51, II,353, (1921); Chem.Zbl. 1022, (1922, I)
106. MARION, L.	Can.J. Research 20, B, 157, (1942); Chem.Abstr. 36, 6514, (1942)
107. MASAMURA, M. u. F.S. OKUMURA	J.Am.Chem.Soc. 77, 1906, (1955)
108. NADKARNI, M.V., J.L. HARTWELL, P.B. MAURY u. J. LEITER	J. Am.Chem.Soc. 75, 1308, (1953)
109. NADKARNI, M.V., P.B. MAURY u. J.L. HARTWELL	J.Am.Chem.Soc. 74, 280, (1952)
110. Dieselben	J.Am.Chem.Soc. 75, 1308, (1953)

111. NAIR, G.V. u. E. VON RUDLOFF — Can.J.Chem. 38, 177, (1960)

112. NISHIDA, K. u. T. KONDO — J.Soc.For.Jap. 33, 336, (1951)

113. NISHIDA, K., M. SUMIMOTO u. T. KONDO — J.Soc.For.Jap. 33, 235, (1951)

114. NOGUCHI, K. u. M. KAWANAMI — J.Pharm.Soc.Jap. 60, 629, (1940); Chem.Abstr. 47, 6386, (1953)

115. OMAKI, T. — J.Pharm.Soc.Jap. 55, 159, (1935); Chem.Zbl. 3664, (1935, II)

116. OMAKI, T. — J.Pharm.Soc.Jap. 55, 816, (1935); Chem.Abstr. 33, 582, (1939)

117. Derselbe — J.Pharm.Soc.Jap. 56, 982, (1936); Chem.Abstr. 33, 538, (1939)

118. Derselbe — J.Pharm.Soc.Jap. 57, 22, (1937); Chem.Abstr. 33, 1716, (1939)

119. Derselbe — J.Pharm.Soc.Jap. 57, 269, (1937); Chem.Abstr. 31, 5347, (1937)

120. PAECH, K. — Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950

121. PARIS, R. u. H. MOYSE-MIGNON — Ann.Pharm.Franç. 6, 409, (1948); Chem.Abstr. 43, 5546, (1949)

122. PEARL, I.A. — J.Org.Chem. 10, 219, (1945)

123. PEARL, I.A., D.L. Beyer u. E.E.DICKEY — J.Org.Chem. 23, 705, (1958)

124. PEARMAN, R.W., W.D. RAYMOND u. L.A.SQUIRES	Colon.Plant and Animal Products (Lond.) 2, 297, (1951); Chem. Abstr. 47, 6677, (1953)
125. PEINEMANN, K.	Arch.Pharm. 234, 238, (1896)
126. PELLETIER, P.J.	Ann.Chim. et Phys. (2) 3, 105, (1816)
127. PODDUBNAJA-ARNOLDI,W.	Beih.Bot.Zbl., 2.Abt., 48, 141, (1931)
128. PODWYSSOTZKI, V.	Arch.Exp.Pathol. u.Pharmakol. 13, 29, (1881)
129. PRIESS, H.	Ber.Dtsch.Pharm.Ges. 21, 227, (1910); Chem.Zbl. 94, (1911, II)
130. REZNIK, H.	Ergebnisse Biol. 23, 14,(1960)
131. ROBINSON, R. u. H.G. SMITH	J.Proc.RoySoc.N.S. Wales 48, 449, (1914)
132. ROW, L. u. G.S.R. SUBBA RAO	Tetrahedron Letters 24, 1557, (1964)
133. RUDLOFF, E. VON	Chem.a.Ind.(Rev.) 744, (1962)
134. RUTH, E.F.	An.Asoc.Quím.Argentina 34, 163, (1946)
135. RUTTEN, A.M.G.	Chem.Pharm.Techniek 10, 277, (1955); Chem.Zbl. 10119, (1956)
136. SCHISCHKIN, B.K. u. E.G. BOBROW	Flora SSSR, 27.Bd. Moskau u. Leningrad 1962
137. SCHRECKER, A.W.	J.Am.Chem.Soc. 79, 3823, (1957)

138. SCHRECKER, A.W. u. J.L.HARTWELL — J.Am.Chem.Soc. 76, 4896, (1954)

139. SCHROETER, G., L. LICHTENSTADT u. D. IRINEU — Ber.Dtsch.Chem.Ges. 51, 1587, (1918)

140. SCHULZ, H. — Phytochemische Untersuchungen der Fructus Cardui benedicti. Die Verteilung des Arctiins bei den Cynareae. Diss., Berlin 1961

141. SHINODA, J. u. M. KAWAGOYE — J.Pharm.Soc.Jap. 49, 565, (1929); Chem.Abstr. 23, 4707, (1929)

142. SMITH, H.G. — J.Soc.Chem.Ind. 15, 787, (1896); Chem.Zbl. 170, (1897,I)

143. SOSA, A. — Bull.Soc.Chim.Biol. 29, 918, (1947); Chem.Abstr. 42, 6415, (1948)

144. STIX, E. — Grana Palynol. II, 2, 39, (1960)

145. STOLL, A., J. RENZ u. A. VON WARTBURG — J.Am.Chem.Soc. 76, 3103, (1954)

146. STOLL, A., A.VON WARTBURG, E. ANGLIKER u. J. RENZ — J.Am.Chem.Soc. 76, 5004, (1954)

147. Dieselben — J.Am.Chem.Soc. 76, 6413, (1954)

148. STOLL, A., A. VON WARTBURG u. J. RENZ — J.Am.Chem.Soc. 77, 1710, (1955)

149. TOCHER, J.F. Ber.Dtsch.Chem.Ges. 26, Ref. 591, (1893)

150. UEXKÜLL-GYLLENBAND, M.VON Bibl.Bot. 52, 1, (1901)

151. VANZETTI, B.L. Monatsh.f.Chem. 52, 163, (1929)

152. Derselbe Atti R.Accad.Naz.Lincei, Rend. (6) 19, 421, (1934); Chem.Zbl. 1313, (1934, II)

153. VANZETTI, B.L. u. P. DREYFUSS Gazz. chim.ital. 64, 381, (1934); Chem.Zbl. 3628, (1934,II)

154. WAGENITZ, G. Ber.Dtsch.Bot.Ges., Bd.LXXVI, Sondernummer, 1.Generalversammlungsheft, 91, (1963)

155. WALLACE, R., A.L. PORTE u. R. HODGES J.Chem.Soc.Lond. 1445, (1963)

156. WALLER, C.W. u. O. GISVOLD J.Am.Pharm.Ass. 34, 78, (1945); Chem.Abstr. 39, 2097, (1945)

157. WARTBURG, A. VON, E. ANGLIKER u. J.RENZ Helv.Chim.Acta 40, 1331, (1957)

158. WEINGES, K. Tetrahedron Letters 20, 1, (1960)

159. YASUE, M. u. Y. KATO J.Pharm.Soc.Jap. 80, 1013, (1960); Chem.Pharm.Bull. 8, 169, (1960)

160. Dieselben J.Pharm.Soc.Jap. 81, 526, (1961); Chem.Abstr. 55, 19871, (1961)

161. YOSHIKI, Y. u. T. ISHIGURO J.Pharm.Soc.Jap. 53, 11, (1933); Chem.Zbl. 3201, (1933, I)

Lebenslauf

Am 27. März 1930 wurde ich, Friedrich Christian Leuckert, als Sohn des Wasserwerksdirektors Alfred Leuckert und seiner Ehefrau Louise geb. Friedrich in Radeberg bei Dresden geboren.
Von 1936 bis 1948 besuchte ich die Volksschule und Oberschule in Radeberg und Dresden.
Das Abitur legte ich an der Grund- und Oberschule Dresden-N, Jägerstraße, im Jahre 1948 ab.
Anschließend studierte ich Pädagogik an der Technischen Hochschule Dresden und an der Universität Halle. Dort beendete ich dieses Studium mit dem Staatsexamen in Pädagogik (Fachrichtung Grundschullehrer).
1951 bis 1952 arbeitete ich in einem Dresdener Gartenbaubetrieb. Danach war ich von 1952 bis 1954 im Schuldienst des Kreises Meißen tätig.
Im Winter 1954/55 studierte ich ein Semester an der Universität Leipzig (Biologie).
Vom Sommersemester 1955 an studierte ich an der Freien Universität Berlin (Fachrichtung Botanik).
Die Erste (Wissenschaftliche) Staatsprüfung für das Amt des Studienrats bestand ich am 18. Januar 1961

vor dem Wissenschaftlichen Landesprüfungsamt Berlin.

Seit März 1961 befaßte ich mich mit der vorliegenden Arbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Hänsel, Direktor des Instituts für Pharmakognosie der Freien Universität Berlin.

Vom 1. April bis 31. Dezember 1961 war ich als wissenschaftlicher Hilfsassistent am gleichen Institut beschäftigt. Seit 1. Januar 1962 bin ich dort mit der Wahrnehmung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten beauftragt.

Ich bin verheiratet und habe ein Kind.